

**Beiträge zur Chemie von
2,2'-bis(methylphosphino)-substituierten
1,1'-Binaphthyl- und
1,8-bisphosphino- substituierten
Naphthalin-Derivaten**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von

Şakir Okucu
aus Ankara

**Beiträge zur Chemie von
2,2'-bis(methylphosphino)-substituierten
1,1'-Binaphthyl- und
1,8-bisphosphino- substituierten
Naphthalin-Derivaten**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von

Şakir Okucu
aus Ankara

1. Referent:	Prof. Dr. R. Schmutzler
2. Referent:	Priv. Doz. Dr. C. Thöne

eingereicht am:	12.04.2006
-----------------	------------

mündliche Prüfung (Disputation) am:	27.07.2006
-------------------------------------	------------

Druckjahr 2006

Vorveröffentlichung der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen Fakultät vertreten durch den Mentor der Arbeit Herrn Prof. Dr. R. Schmutzler im folgenden Beitrag vorab veröffentlicht:

Publikation:

S. Okucu, A. Karaçar, M. Freytag, P. G. Jones, and R. Schmutzler,
„Synthesis of P-Unsymmetrically Substituted Derivatives of NAPHOS“, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1339.

Meinen Eltern

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG UND THEMENSTELLUNG

1.1	Einleitung	1
1.1.1	<i>Das Binaphthyl- und das Naphthalin-System</i>	4
	<i>Das Binaphthyl-System</i>	5
	<i>Das Naphthalin-System</i>	14
	<i>Die Peri-Wechselwirkung</i>	16
	<i>NMR-Spektroskopie</i>	22
	<i>Einsatzgebiete von Naphthalin-Systemen</i>	24
1.2	Themenstellung	28

2 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON 1,1'-BINAPHTHYL-2,2'-BIS(DI-ALKYL-METHYLPHOSPHONAT)-DERIVATEN

2.1	Einführung	33
2.2	Synthese und Charakterisierung der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di- <i>alkyl</i> -methylphosphonate) 2 , 3 , 4 und 5	35
2.3	Röntgenstrukturanalyse der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis((di- <i>isopropyl</i> /methyl)-methylphosphonate) 2 und 3	41
2.3.1	Röntgenstrukturanalyse von 2	41
2.3.2	Röntgenstrukturanalyse von 3	43
2.4	Versuche zur Synthese der gemischt-substituierten 1,1'-Binaphthyl-2,2'-((<i>ethyl</i> / <i>isopropyl</i> -methyl)-methylphosphonite) 6 und 7	45
2.5	Versuche zur Synthese von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis((di- <i>t-butyl</i>)-methylphosphinoxid) 8 und -2,2'-bis(methylphosphonsäuredichlorid) 9	46

3 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON 1,1'-BINAPHTHYL-2,2'- DIMETHYL(ALKYL/ARYL)-PHOSHEPINIUM-BROMIDEN

3.1	Einführung	49
3.2	Synthese und Charakterisierung der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dimethyl (alkyl/aryl)-Phoshepinium-Bromide 10 – 15 [19]	52
3.2.1	NMR-spektroskopische Untersuchung von 10 – 15 [19]	54
3.2.2	Massenspektrometrische Untersuchung von 10 – 15	59
3.3	Röntgenstrukturanalysen von 10 – 13 und 15	60
3.3.1	Röntgenstrukturanalyse von 10	60
3.3.2	Röntgenstrukturanalysen von 11 und 12	63
3.3.3	Röntgenstrukturanalyse von 13 und 15	68
3.3.4	Ausblick	74

4 P-UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTE NAPHOS-DERIVATE: SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON 1,1'-BINAPHTHYL-2,2'- BIS(DI-ALKYL/ARYL-METHYL)-PHOSPHINEN

4.1	Einführung	77
	Hydroformylierung	80
4.2	Synthese und Charakterisierung der 1,1'-Binaphthyl-2,2'- bis(di-alkyl/aryl- methyl)-Phosphine 17 – 20	84
4.3	Synthese und Charakterisierung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis[diethylamino- methoxy-methylphosphin] 21	87
4.3.1	NMR-spektroskopische Untersuchung von 17 – 21 [19]	89
4.3.2	Massenspektrometrische Untersuchung von 18 – 21	91
4.4	Röntgenstrukturanalysen von 18 und 21	92
4.5	Versuche zur Synthese von Bisphosphonitliganden als Folgeprodukte von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Bis(diethylamino- phosphinomethyl) 22	97
4.6	Ausblick	101

5	STAUDINGER-REAKTIONEN VON 1,8-BIS(DIPHENYL-/DIMETHYL- PHOSPHINO)NAPHTHALIN ZUR SYNTHESE VON PHOSPHINIMIDEN; EINSATZ VON PHOSPHINIMIDEN ALS HEMILABILE LIGANDEN	
5.1	Einführung	104
5.2	Synthese und Charakterisierung der 1,8-Bis(di- phenyl/ methyl-phosphinimido) naphthalin-Derivate 26 – 29	108
5.2.1	Umsetzung der Phosphinimide 26 und 28 mit codPdCl_2 ; Synthese der Pd-Komplexe 30 und 31	109
5.2.2	NMR-spektroskopische Charakterisierung von 26 – 31	111
5.3	Röntgenstrukturanalysen von 26 , 30 und 31	114
5.3.1	Röntgenstrukturanalyse von 26	114
5.3.2	Röntgenstrukturanalysen der Komplexe 30 und 31	116
5.4	Synthese weiterer Pd-Komplexe von 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin- Sulfid 33 und 1,8-Bis[(diethoxy)phosphino]-Naphthalin 36	120
5.4.1	Komplexierung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin-Sulfid 33 mit $[\text{codPdCl}_2]$ (34)	120
5.4.2	Röntgenstrukturanalyse von 34	121
5.4.3	Synthese von 1,8-Bis[(diethoxy)phosphino]- Naphthalin 36 ; Komplex mit $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ (37)	123
5.4.4	Röntgenstrukturanalyse von 37	126
5.5	Racematspaltung von rac-1,8-Bis(methyl-pentafluor- phenyl-phosphino) naphthalin 40 (rac- 40)	129
5.5.1	Synthese und Charakterisierung der diastereomeren Pd-Komplexe von rac- 40	132
5.5.2	Röntgenstrukturanalyse von 41	137
6	ZUSAMMENFASSUNG	141
7	VERZEICHNIS DER NUMERIERTEN VERBINDUNGEN	161

8 EXPERIMENTELLER TEIL

8.1	Allgemeine Hinweise	167
8.1.1	Arbeitsbedingungen	167
8.1.2	Handhabung, Beseitigung und Entsorgung der Chemikalien	168
8.1.3	NMR-Spektren	168
8.1.4	Massenspektren	169
8.1.5	Schmelzpunkte	169
8.1.6	Elementaranalysen	170
8.1.7	Röntgenstrukturanalysen	170
8.1.8	Ausgangsverbindungen	170
8.2	Beschreibung der Versuche	171
8.2.1	Umsetzung von 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl 1 mit (a) Tri-isopropyl-phosphit, (b) Tri-methyl-phosphit, (c) Tri-ethyl-phosphit, (d) Tri-n-butyl-phosphit: Darstellung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Bis[(di-isopropyl- (a), -methyl- (b), -ethyl- (c), n-butyl- (d)) - methyl-phosphonat)]- 2 – 5	171
8.2.2	Umsetzung von 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl 1 mit (a) Di-phenyl-phosphin, (b) Di-t-butyl-phosphin, (c) Di-iso-propyl-phosphin, (d) Phenyl-ethyl-phosphin, (e) Iso-propyl-t-butyl-phosphin (f) Phenyl-iso-propyl-phosphin: Darstellung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dimethyl-[-di-phenyl- (a), -di-t-butyl- (b), -di-iso-propyl- (c), - phenyl-ethyl- (d), -iso-propyl-t-butyl- (e), -phenyl-iso-propyl- (f)]- Phosphepinium-Bromiden 10 – 15	174
8.2.3	Umsetzung von 10 – 13 mit Kaliumdiphenylphosphid (a – d); Darstellung der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-alkyl/aryl-methyl)-Phosphine 17 – 20	179
8.2.4	Darstellung von von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis[diethylamino-methoxy-methylphosphin] 21	181
8.2.5	Umsetzungen von 1,8-Bis(diphenyl-/dimethyl-phosphino)-naphthalin mit Alkyl-/Aryl-Aziden (a - d). Darstellung der 1,8-Bis	

(di- phenyl/methyl-phosphinimido)naphthalin-Derivate 26 – 29	183
8.2.6 Umsetzung der Phosphinimide 26 und 28 mit codPdCl_2 (a, b); Darstellung der Pd-Komplexe 30 und 31	186
8.2.7 Komplexierung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin Sulfid 33 mit $[\text{codPdCl}_2]$. Darstellung von 34	188
8.2.8 Komplexierung von 1,8-Bis[(diethoxy)phosphino]naphthalin 36 mit $[\text{codPdCl}_2]$. Darstellung von 37	189
8.2.9 Racematspaltung von rac-1,8-Bis(methyl-pentafluor-phenyl- phosphino)naphthalin 40 (rac- 40)	190
9 LITERATURVERZEICHNIS	193
10 ANHANG	
10.1 Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole	210
10.2 Strukturdaten	
10.2.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2	211
10.2.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3	216
10.2.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10	219
10.2.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 11	224
10.2.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12	229
10.2.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 13	234
10.2.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 15	239
10.2.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18	244
10.2.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21	249
10.2.10 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 26	253
10.2.11 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 30	258
10.2.12 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 31	265

10.2.13	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 34	271
10.2.14	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 37	277
10.2.15	Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 41	281

DANKSAGUNG

LEBENS LAUF

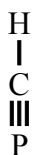
WISSENSCHAFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN

1. Einleitung und Themenstellung

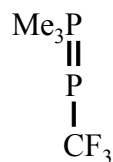
1.1 Einleitung

Organoelementverbindungen spielen gegenwärtig eine zentrale Rolle in der allgemeinen, täglichen Synthesechemie und umfassen ein breites Spektrum der anwendungsorientierten chemischen Forschung. Besonderes Interesse gilt organischen Phosphorverbindungen, über die erstmalig bereits Anfang des 19. Jahrhunderts in den Studien von Thénard berichtet wurde [1, 2]. Fortan nahm der Fortschritt auf diesem Gebiet, nicht zuletzt durch die Verdienste von Michaelis und A. E. bzw. B. A. Arbuzov, eine rasante Entwicklung. Die strukturelle Vielfalt von Phosphorverbindungen hat dabei einen großen Einfluß, da der Phosphor, im Gegensatz zu seinem Gruppenhomologen Stickstoff, in der Lage ist, energetisch günstige d-Orbitale für Bindungen zu nutzen [3]. Dadurch ist es möglich, daß in Phosphorverbindungen die Oktettregel überschritten wird und alle Oxidationsstufen von – 3 bis + 5 und Koordinationszahlen zwischen 1 bis 6 auftreten.

Bereits 1950 wurde die Existenz von Verbindungen des Phosphors in den Koordinationszahlen eins und zwei postuliert [4], jedoch hat die eigentliche Entwicklung dieser Chemie erst Anfang der 60er Jahre begonnen (als illustrative Beispiele, vgl. z.B. **I** und **II**) [5-8].



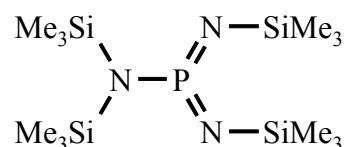
I



II

Als wichtige Substanzklassen seien hier neben den Phosphazenen (Phosphanitrilhalogenide) die Phosphaalkene genannt, deren Existenz unter Normalbedingungen von der klassischen Doppelbindungsregel ausgeschlossen worden war [9-12].

Verbindungen mit Phosphor der Koordinationszahl drei sind lange bekannt. Die in mannigfaltigen Variationen auftretenden Phosphine, über die in der Literatur erschöpfend berichtet wird [13-15], enthalten überwiegend pyramidal koordinierten Phosphor. Die Chemie dieser Verbindungsklasse hat sich seit der ersten Synthese von Phosphinderivaten mit organischen Substituenten außerordentlich entwickelt, so dass Verbindungen des dreifach koordinierten (σ^3) Phosphor(III), neben denen mit tetrakoordiniertem (σ^4) Phosphor(V), die wichtigste Substanzklasse der phosphororganischen Chemie darstellen. Die Entwicklung der Chemie von σ^3 -Phosphor(V)-Verbindungen hat erst Anfang der 70er Jahre mit der Darstellung von **III** eingesetzt [16, 17].

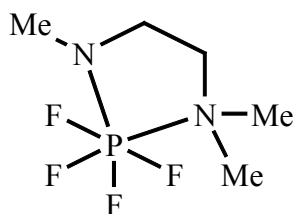


III

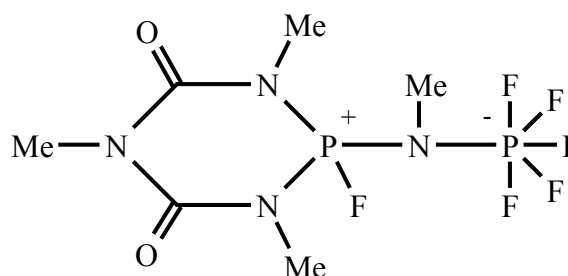
σ^4 -Phosphor(V)-Verbindungen zählen zu den bedeutendsten Vertretern der Organophosphorchemie. Hierzu gehören fast alle Phosphorverbindungen, die in biologischen Systemen auftreten, sowie ein Großteil der industriell bedeutenden Verbindungen. Ihre Darstellung kann, ausgehend von Phosphinen, auf verschiedenen Wegen erreicht werden. Die auch in dieser Arbeit angewandten Synthesemethoden sind beispielsweise die Quaternisierung von Phosphinen mit Alkyl- oder Arylhalogeniden mit der Bildung von Phosphoniumsalzen [18, 19]. Andere σ^4 -Phosphor(V)-Spezies lassen sich durch Oxidation von Phosphor(III)-Vorstufen mit Sauerstoff, Schwefel und höheren homologen Chalkogenen und Aziden (Staudinger-Reaktion) gewinnen [20, 21]. Die als Michaelis-Arbuzov Reaktion bekannte Umsetzung von Phosphorigsäureestern mit Alkylhalogeniden stellt eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Phosphorylverbindungen dar. Speziell in vielen komplexen Übergangsmetallverbindungen mit Phosphinliganden ist das

Phosphoratom vierfach koordiniert und zeigt eine tetraedrische Geometrie mit vom Ligandenvolumen abhängigen Verzerrungen.

Zunehmende Bedeutung erlangen Verbindungen mit Phosphor in den Koordinationszahlen fünf und sechs. Die Geschichte der Phosphorane, Verbindungen mit fünffach koordiniertem Phosphor, reicht bis ins Jahr 1885 zurück, als Moissan erstmals PF_5 darstellte [22]. An PF_5 hat Berry 1960 das Konzept der Pseudorotation für den intramolekularen Ligandenaustausch entwickelt [23, 24], das auch auf andere Verbindungen mit pentakoordiniertem Zentralatom in trigonal bipyramidaler Konformation anwendbar ist. Neben der trigonalen Bipyramide treten Phosphorane gemäß theoretischen Berechnungen auch in der Koordinationsgeometrie der tetragonalen Pyramide auf. Alkalihexafluorophosphate, die durch Addition von Alkalifluoriden an PF_5 bzw. an substituierte Fluorophosphorane gebildet werden [25], enthalten Phosphor in der Koordinationszahl sechs. Neutrale Spezies ergeben sich, wenn es zur Ausbildung von Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen neutralen Lewis-Basen und Verbindungen des pentakoordinierten Phosphor(V) kommt. Diese können auch intramolekular wie im Phosphoran **IV** [26], zwitterionisch wie in **V** [27] und nach außen hin neutral sein.



IV



V

Die chemischen Eigenschaften von Organophosphorverbindungen werden jedoch nicht nur von der Oxidations und Koordinationszahl des Phosphoratoms geprägt, sondern auch stark beeinflusst von den Substituenten am Phosphoratom bzw. vom organischen Gerüst, an dem der Phosphor sitzt. Hier spielen neben den induktiven Effekten der Substituenten, die die Elektronendichte am Phosphor verändern, vor allem sterische Wechselwirkungen innerhalb des Molekülsystems, auch der Substituenten untereinander, eine entscheidende Rolle. Sind die Substituenten selbst funktionalisiert, so bieten sie zusätzliche

Reaktionszentren zur Bildung weiterer, interessanter Verbindungen. Derartig sterisch anspruchsvolle Moleküle sind ein großer Anreiz in der Organophosphorchemie, da ihre aufwendige Darstellung von gängigen Synthesemethoden bei weniger gespannten Analoga abweicht [28 – 33]. Energiereiche Strukturen dieser Art erfahren einen Spannungsabbau infolge von inter- und intramolekularen Umlagerungen und bieten durch ihre außergewöhnlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften eine große Vielfalt an Möglichkeiten zu weiteren Untersuchungen.

1.1.1 Das Binaphthyl- und das Naphthalin-System

Zu den Vertretern größerer Molekülsysteme bzw. organischer Grundgerüste gehören auch das Binaphthyl- und das starre Naphthalin-System. Das vergleichsweise beweglichere Binaphthyl-Gerüst zeichnet sich zusätzlich durch seine ausgesprochen vielfältige Stereochemie aus [34, 35]. Das 1,1'-Binaphthyl-Isomer zeigt hierbei eingeschränkte Rotation um die 1-1'-Bindung zwischen den beiden Naphthalin-Molekülen und ist nicht planar (Abb. 1). Im Folgenden soll auf diese Systeme näher eingegangen werden.

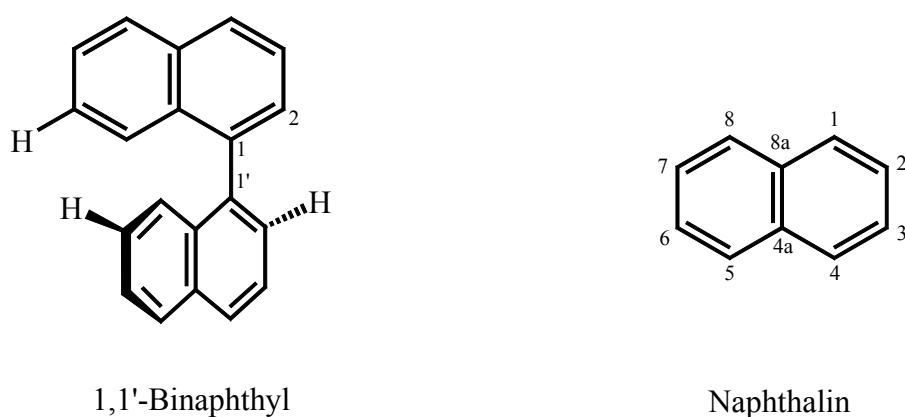
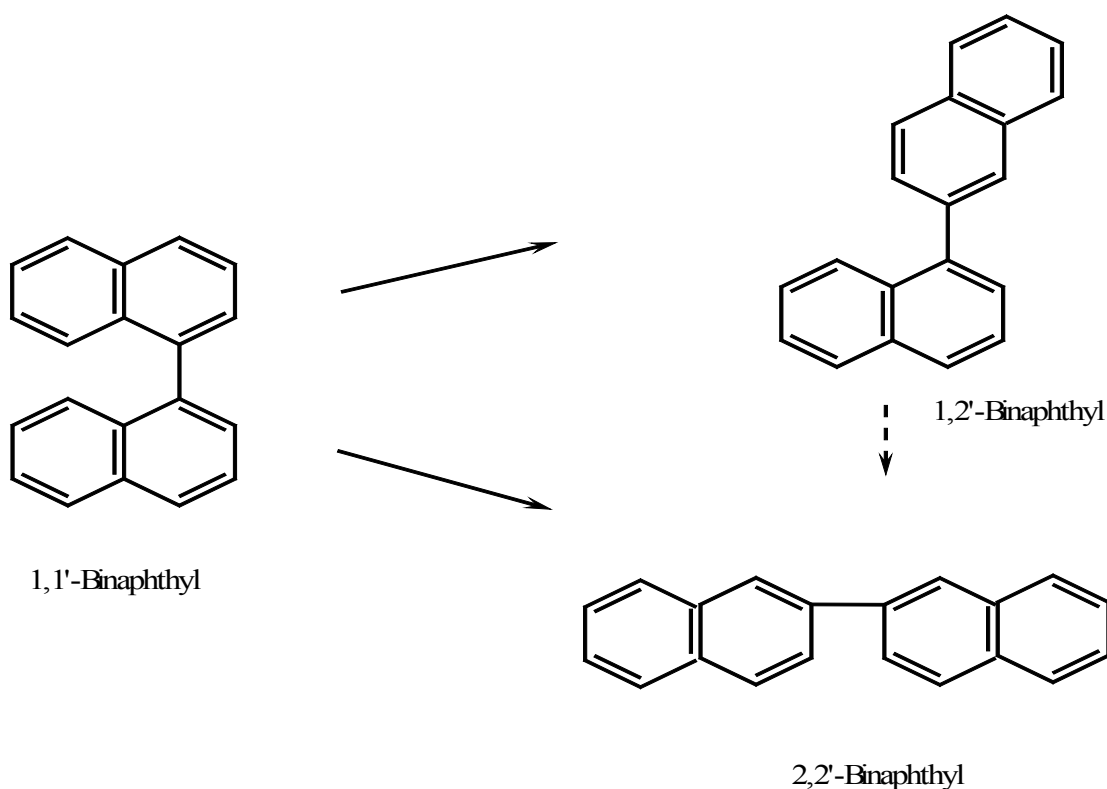


Abb. 1 Das nichtplanare 1,1'-Binaphthyl-Isomer und das starr planare Naphthalin-Molekül.

Das Binaphthyl-System

Binaphthyl-Verbindungen sind aus verschiedensten Gründen von Interesse. Beispielsweise treten einige Binaphthyl-Derivate bei der Synthese kondensierter Ringsysteme als Intermediate von ausgeprägter Strukturisomerie auf. Die unterschiedliche Stabilität der Binaphthyl-Isomere zeigt sich in einer Isomerisierungsreaktion von 1,1'-Binaphthyl. Bei 490 °C und in Gegenwart eines Pt-Katalysators bildet sich ein Isomerengemisch mit abnehmender Stabilität in der Reihe 2,2' - > 1,2' - > 1,1'-Binaphthyl (Schema 1) [36].

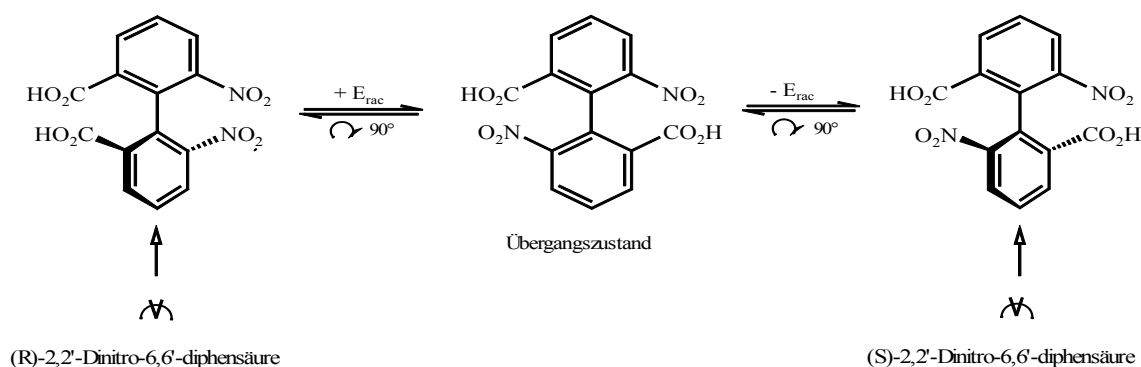


Schema 1 Isomerisierung von 1,1'-Binaphthyl zum 2,2'- bzw. 1,2'-Isomer.

Neben der Strukturisomerie wird bei 1,1'-Binaphthyl-Derivaten und allgemein bei Biaryl-Derivaten mit einer C_2 -Symmetrieachse das Phänomen der Atropisomerie infolge konformativer Chiralität beobachtet. Diese auf Grundlage der axialen Chiralität aufbauende Isomerie wird auch Torsionsenantiomerie oder Biarylisomerie genannt [37-

39]. Axial-chirale Strukturelemente sind für den Aufbau von optisch aktiven Hilfsstoffen (Reagentien, Katalysatoren), für effiziente asymmetrische Synthesen und Racematspaltungen von hohem Interesse. Atropisomere gehören zur Klasse der Konformeren, die als separate chemische Spezies isolierbar sind aufgrund behinderter Rotation um Einfachbindungen, wie sie z. B. bei orthodisubstituierten Biphenylderivaten häufig auftreten.

Bereits 1922 gelang erstmals die Spaltung von 2,2'-Dinitro-6,6'-diphensäure in enantiomere Formen infolge gehinderter Rotation um die σ -Bindung zwischen beiden Phenylgruppen (Schema 2) [40]. Daraus folgt zwangsläufig, dass die Diphensäure selbst wegen schneller Racemisierung bei Raumtemperatur nicht spaltbar ist.



Schema 2 Racemisierungsgleichgewicht bei (R,S)-2,2'-Dinitro-6,6'-diphensäure

Dies führt unweigerlich zu der Frage nach der energetischen Höhe der Racemisierungsschwelle, die u.a. direkt parallel zu der Größe der Substituenten in *ortho*, *ortho*'-Stellung verläuft [41, 45]. Es lassen sich beispielsweise bei verschiedenen Substitutionsmustern unterschiedliche Racemisierungs-Halbwertszeiten beobachten, die mit den van der Waals'schen Radien der Gruppen korrelieren (Abb. 2).

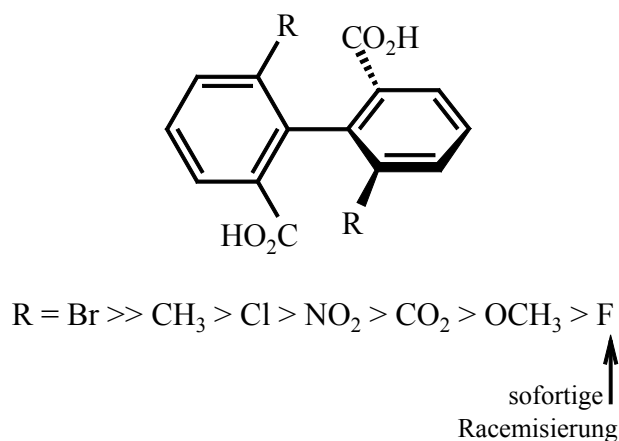
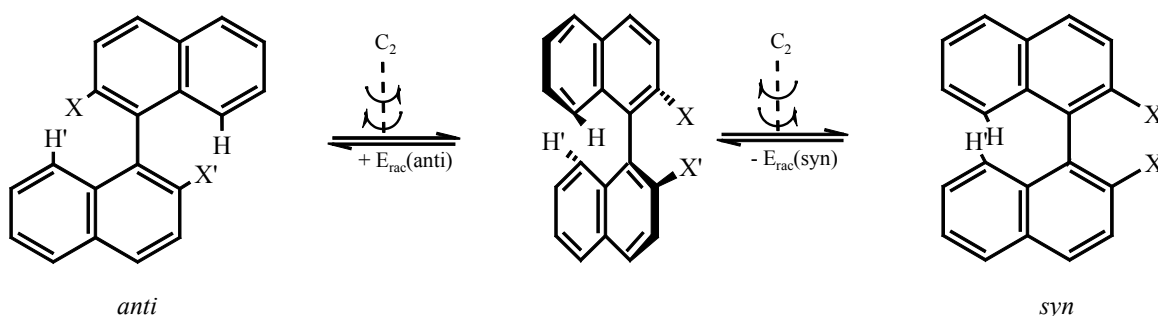


Abb. 2 Racemisierungsgeschwindigkeiten (qualitativ) von ortho,ortho'-disubstituierten Diphensäurederivaten in Abhängigkeit von den Substituentengruppen R [41].

Bei allen Atropisomeren verschwindet die optische Aktivität, wenn durch Temperaturerhöhung die innere Beweglichkeit im Molekül vergrößert wird, so dass die Energiebarriere für die gegenseitige Umwandlung überwunden werden kann.

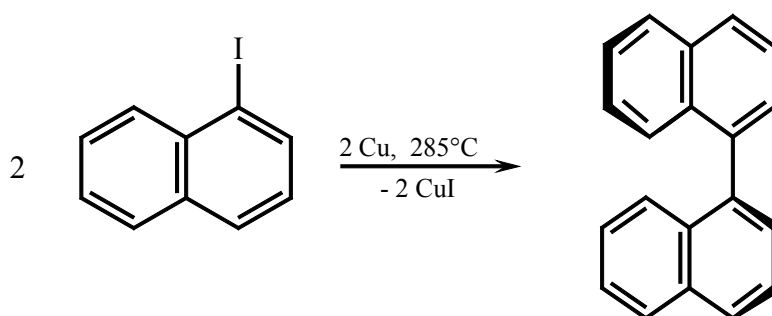
Zur Klasse der axial-chiralen Verbindungen gehören auch die häufig als chirales Auxiliär benutzten S(-)- bzw. R(+)-1,1'-Binaphthyl-Derivate. Die Racemisierung der 1,1'-Binaphthyl-Enantiomeren lässt sich u.a. mit einem Platin-Katalysatorsystem (PtO_2/H_2 in Ethanol) über einen reversiblen Elektronentransfer auf der Metalloberfläche realisieren [42].



Schema 3 Racemisierungsgleichgewicht des 1,1'-Binaphthyl-Gerüsts über einen *anti*- und einen *syn*-Übergangszustand

Für das Racemisierungsgleichgewicht des 1,1'-Binaphthyl-Gerüsts wird von zwei möglichen Mechanismen ausgegangen: (1) Rotation um die σ -Bindung über einen *anti*-Übergangszustand (X und H₈ in sterischer Wechselwirkung), und (2) Rotation um die σ -Bindung über einen *syn*-Übergangszustand (X und X' bzw. H₈ und H₈ in sterischer Wechselwirkung) (Schema 3). Die Racemisierung über den *anti*-Übergangszustand gilt allgemein als die energetisch günstigere Variante [43, 44]. Gleichwohl wird in vielen Fällen der *syn*-Mechanismus energetisch bevorzugt [41] bzw. durch Komplexierung mit einem inerten Übergangsmetall sterisch erzwungen [44]. Ergänzend sei hinzugefügt, dass sowohl der Substituententyp durch elektronische Effekte (Feld-, Elektronegativitäts-, Resonanz-Effekte), als auch die Position und Anzahl der Substituenten zusätzlich durch sterische Effekte die Energieschwelle der Rotation in derartigen Biaryl-Systemen nachhaltig beeinflussen können [45].

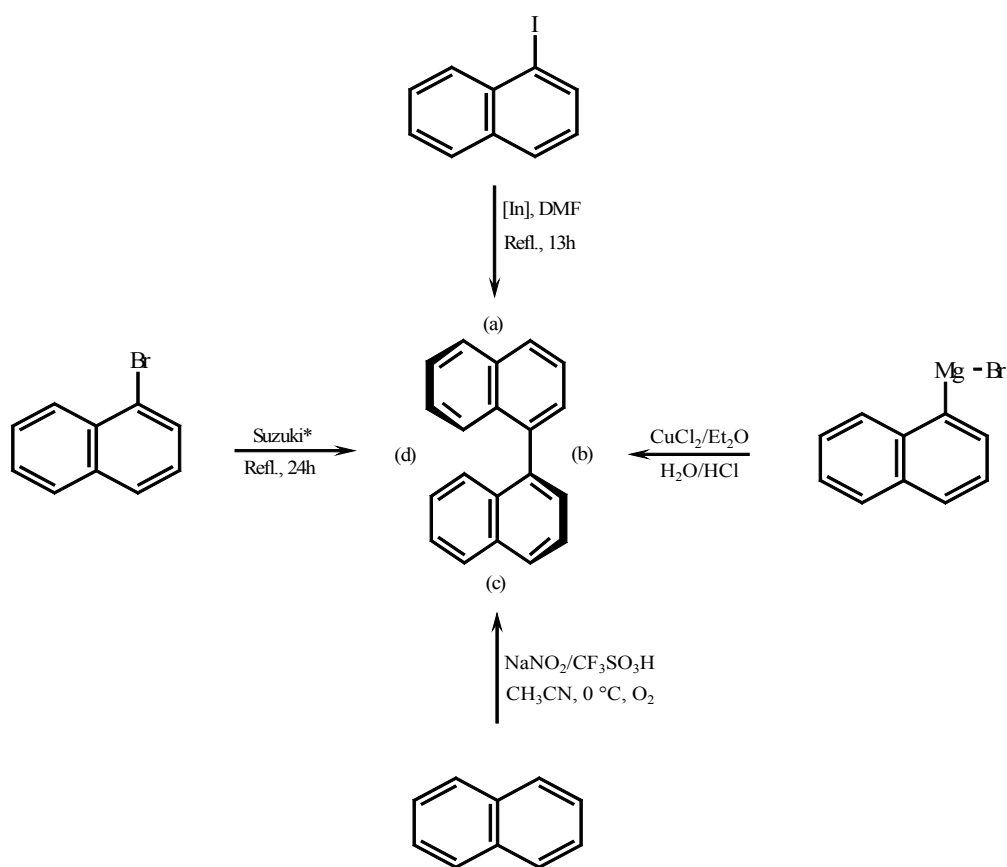
Die Darstellung des 1,1'-Binaphthyl-Systems und der Derivate hat sich seit Beginn des 20. Jahrhunderts stetig weiterentwickelt. Die klassische kupferinduzierte, reduktive Kupplung von Arylhalogeniden zu Biarylen ist bekannt als die Ullmann-Reaktion (Schema 4) [46–48]. Sie liefert die höchsten Ausbeuten bei elektronenarmen Aryliodiden. So sind Nitrogruppen, auch in *ortho*-Position, besonders vorteilhaft, aber auch Aldehyd- und Estergruppen werden toleriert.



Schema 4 Ullmann-Kupplung zur Darstellung von Biarylen

Bestimmt durch die Position des Halogenatoms verläuft die Ullmann-Reaktion eindeutig bezüglich der Kupplungsposition, das Problem der Regioselektivität wird also auf die Stufe der Einführung des Halogens vorverlegt. Um die teilweise sehr hohen Reaktionstemperaturen zu vermeiden, sind zahlreiche neue Varianten entwickelt worden, bei denen

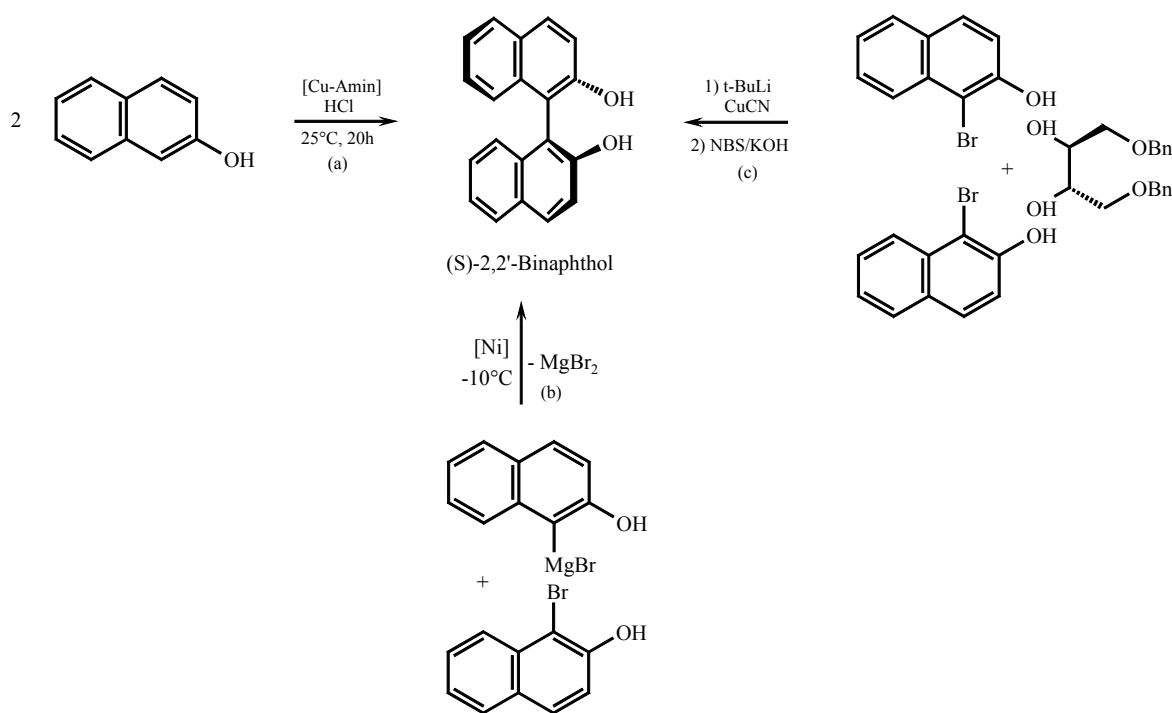
Ni(0)-Komplexe in stöchiometrischen Mengen, z.B. $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ (cod = Cyclooctadien), die Funktion des Kupfers übernehmen. Auf diese Weise lassen sich Arylhalogenide bereits bei 40 – 50°C in hohen Ausbeuten umsetzen. Weitere Varianten dieser Methode erlauben die Synthese des 1,1'-Binaphthyls unter milderen Bedingungen u. a. durch Einsatz von Palladium ($\text{Pd}(\text{OAc})_2/(\text{nBu})_4\text{NBr}$) [49, 50] und Indiummetall (a) (Schema 5) [51]. Gute Ausbeuten erhält man auch bei der Darstellung über Aryl-Grignard-Reagenzien (b) [52-54] und über die Bildung eines Radikal-Kations (c) [55]. Nach einer moderneren Methode sind C_2 -symmetrische Biaryle auch über die *in situ* Suzuki-Kupplung von Arylhalogeniden zugänglich (d) [56-58].



Schema 5 Methoden zur Darstellung von 1,1'-Binaphthyl (a-d) [46-58]; Suzuki* = 1) $\text{n-BuLi}/\text{B}(\text{OMe})_3$, 2) PhCH_3 , EtOH , H_2O , 3) Na_2CO_3 , $\text{Pd}[\text{PPh}_3]_4$.

Schlüsselschritt der Arylkupplungsverfahren ist nahezu immer die eigentliche Verknüpfung der beiden aromatischen Molekülhälften. Bei *stereoselektiver* Reaktionsführung der Biarylsynthese jedoch ist die asymmetrische Induktion von gleicher

Bedeutung wie die C-C-Verknüpfung. So wird in der Literatur auch über die nichtracemische, asymmetrische Synthese und den Einsatz von 1,1'-Binaphthylderivaten ausführlich berichtet [59]. Das 2,2'-Dihydroxy-Derivat von 1,1'-Binaphthyl z. B. lässt sich in hochstereoselektiver Weise auf verschiedenen Wegen synthetisieren [60]: So ist ausgehend von nichtchiralem 2-Naphthol eine stereoselektive Homokupplung in Gegenwart eines Kupfer-Aminkomplexes möglich (a) [61, 62] (Schema 6). Eine gekreuzte Grignard-Kupplung in Gegenwart eines Nickelkomplexes mit einem chiralen Ferrocenyl-Liganden führt ebenfalls zu den gewünschten Binaphthylsystemen (b) [63]. In relativ hohen optischen sowie chemischen Ausbeuten ist (S)-2,2'-Binaphthol in einer asymmetrischen Homokupplung von 1-Brom-2-naphthol mit Hilfe eines chiralen Diols als Brücke direkt zugänglich (c) [64].



Schema 6 Synthesemöglichkeiten des 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthol (BINOL); (a): CuCl_2 , $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{Ph}$, MeOH [61, 62]; (b): Ni-Ferrocenyl-Komplex [63]; (c): [64].

Darüberhinaus lässt sich enantiomerenreines 2,2'-Binaphthol über eine Reihe von Spaltungen des entsprechenden Racemats darstellen [65-67]. In enantiomerenreiner Form

dient 2,2'-Binaphthol selbst u.a. als sehr effizientes Racematspaltungsreagenz und als chirales Auxiliar bei asymmetrischen Alkylierungsreaktionen [68] und intramolekularer Ullmann-Kupplung [69, 70]. Weitere Anwendungen findet BINOL (2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthol) als chiraler Ligand in Titan-Komplexen bei asymmetrischer Oxidation [71], bei enantioselektiver Addition [72] und in Diels-Alder-Reaktionen [73]. Nicht zuletzt sei die Funktion als Ausgangsverbindung für den Aufbau weiterer chiraler Binaphthyl-Derivate wie z.B. 2,2'-Dicarbonsäure(ester)-1,1'-binaphthyl [74] und von chiralen Kronenethern [75] erwähnt (Abb. 3).

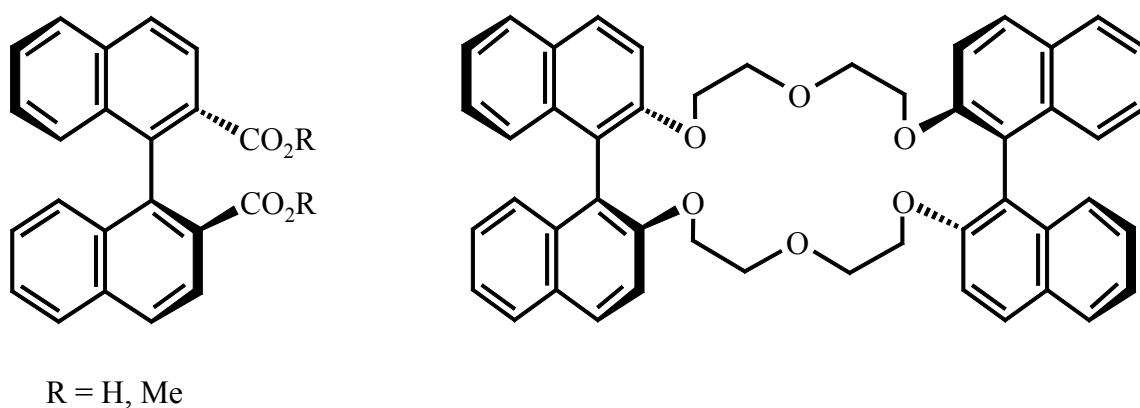
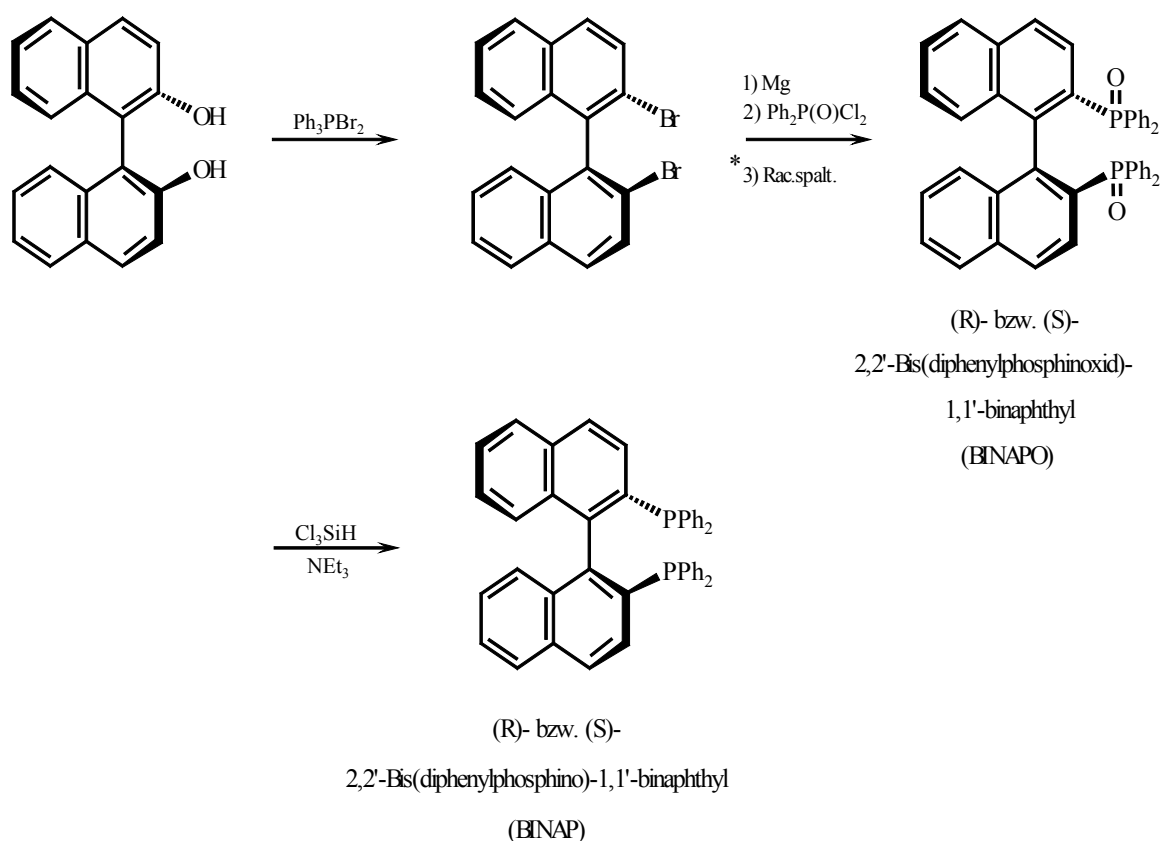


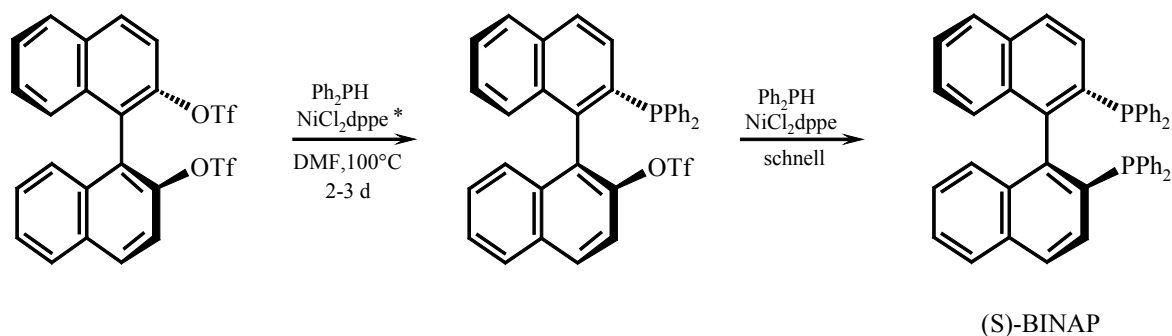
Abb. 3 Beispiele für chirale Derivate von BINOL [74, 75].

Die wohl bekannteste Anwendung ist jedoch die Verwendung als Startmaterial für die Synthese von BINAP (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl), der zu den wichtigsten chiralen Phosphin-Liganden in der asymmetrischen Katalyse gehört. Diese gängige Methode verläuft über die Spaltung des racemischen BINAPO (2,2'-Bis(diphenylphosphinoxid)-1,1'-binaphthyl) und anschließender Reduktion mit Trichlorsilan (Schema 7) [76, 77]. Erstmalig gelang die Synthese von (R)- und (S)-BINAP aber bereits 1980 durch Racematspaltung mit einem chiralen Amin-Pd(II)-Komplex [78]. Der Nachteil der Synthese in Schema 7 liegt in der geringen Ausbeute der Bromierung von BINOL und in den dafür erforderlichen hohen Temperaturen mit dem Austritt von HBr.



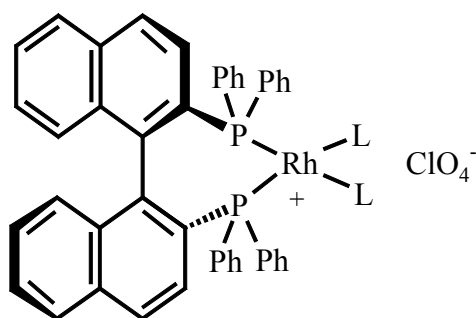
Schema 7 Darstellung von BINAP nach Racemat-Spaltung von BINAPO mit chiraler
*Camphersulfonsäure bzw. 2,3-*O*-Dibenzoyl-Weinsäure [76].

Eine einfache und effiziente Methode zur Umgehung dieser Probleme bietet eine Nickel-katalysierte Diphenylphosphin-Insertion ausgehend vom Ditriflat [79, 80] des 1,1'-Binaphthol (Schema 8) [81].



Schema 8 Asymmetrische, Nickel-katalysierte Synthese von (R)-BINAP; Tf = Triflat CF_3SO_2
* $\text{NiCl}_2[\text{dppe}] = \text{NiCl}_2$ [Bis(diphenylphosphino)ethan] [81].

BINAP kommt hauptsächlich als chiraler Ligand in Komplexen mit Rh(I), Ru(II) und Pd(0) zum Einsatz. Die quadratisch-planaren Rh(I)-BINAP-Komplexe sind wirksame Katalysatoren für eine Reihe von asymmetrischen Umsetzungen, wie z. B. die Hydrierung von prochiralen olefinischen Aminosäuren (R-IV, Abb. 4) [82] und bei der Isomerisierung von prochiralen Allylaminen (R-I, Abb.4) [83].



(R)- I-III : L-L = cod* (I), nbd* (II), (R)-BINAP (III)

(R)- IV : L = CH₃OH

Abb. 4 Bekannte Rhodium(I)-BINAP-Komplexe mit den Liganden L als Katalysator für verschiedene asymmetrische Umsetzungen [82, 83]; *cod = Cyclooctadien, *nbd = Norbornadien.

Für die meisten asymmetrischen Hydrierungen jedoch eignen sich die oktaedrischen Ru(II)-BINAP-Komplexe als effiziente Katalysatoren; angefangen bei der Hydrierung von α , β - und β , γ -ungesättigten Säuren (S-I, S-II, Abb. 5) [84], über die wichtige Naturstoffsynthese von Isochinolin-Alkaloiden (S-I, Abb. 5) [85-87] bis hin zu Hydrierungen von prochiralen und chiralen Alkoholen (S-I, S-II, Abb. 5) [88, 89] bzw. Ketonen und Lactonen (S-I-III, Abb. 5) [90, 91].

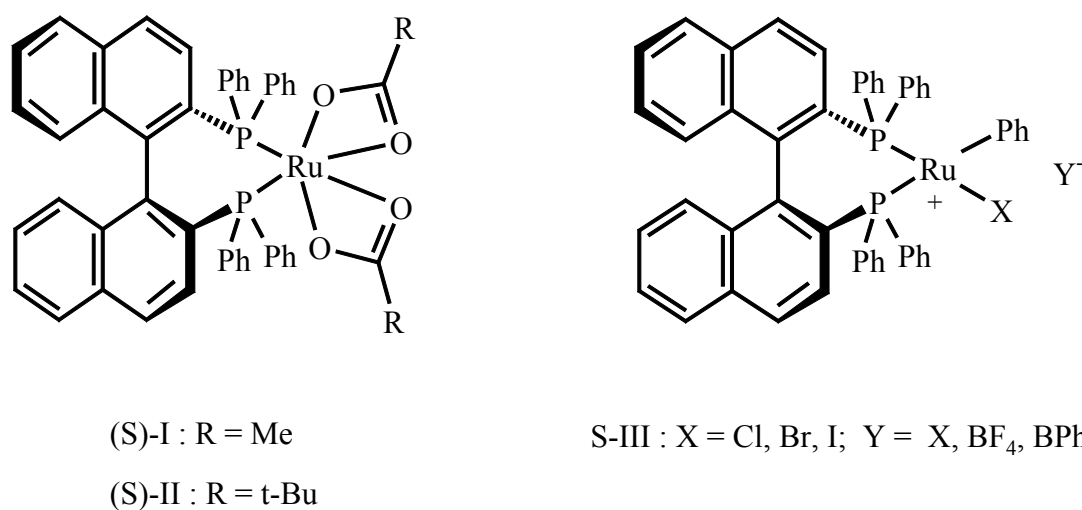


Abb. 5 Gängige Ruthenium(I)-BINAP-Komplexe zur Katalyse zahlreicher asymmetrischer Hydrierungsreaktionen [84-91].

Schließlich hat sich auch die Verwendung von Pd(0)-BINAP-Komplexen wie PdCl₂[(+)-BINAP] als Katalysator z.B. bei der asymmetrischen Synthese von β -Hydroxy-Ketonen bewährt [92].

Die angeführten Beispiele für die Verwendung der 1,1'-Binaphthylsysteme stehen für eine kleine Auswahl aus einer breiten Masse an Anwendungen von Verbindungen dieses Typs und sollen nur näherungsweise andeuten, welches anwendungsorientierte Synthesepotential in dem axial-chiralen Grundgerüst steckt. Weitere Einsätze, speziell der 1,1'-Binaphthyl-Phosphor-Verbindungen, werden im Folgenden, begleitend zu den jeweiligen Kapiteln dieser Arbeit, präsentiert und ausführlich diskutiert.

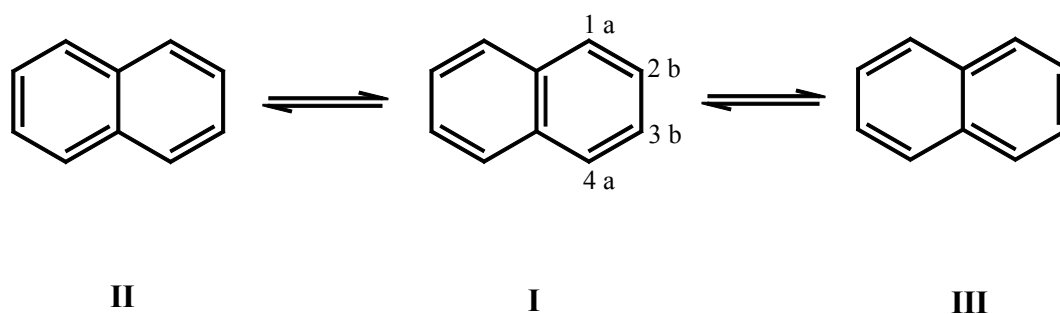
Das Naphthalin-System

Das stereochemisch weniger anspruchsvolle und im Vergleich starre Naphthalin-System zeichnet sich ebenfalls durch einige Besonderheiten aus, die bei Untersuchungen und Reaktionen an 1,1'-Binaphthyl-Verbindungen teilweise mitberücksichtigt werden müssen. Eine genauere Betrachtung des Naphthalin-Kernes kann daher für die Aufklärung komplizierterer Sachverhalte und Diskussionen in dieser Arbeit mitunter hilfreich sein.

Die Zusammensetzung des 1820 erstmalig aus Teer isoliertem Naphthalin wurde 1826 von M. Faraday bestimmt.

Aufgrund der Mesomerie im Naphthalin-Molekül sind alle α -(C-1, C-4, C-5, C-8) und alle β -(C-2, C-3, C-6, C-7) Kohlenstoffatome (s. Abb. 1, S. 4) jeweils untereinander identisch und äquivalent [93]. Folgerichtig ergibt sich daraus eine Strukturisomerie bei Naphthalin-Derivaten. Mit steigender Anzahl von Substituenten am Naphthalin-Molekül nimmt auch die Zahl der Naphthalin-Isomere zu; so existieren 2 Monomethylnaphthaline und 14 Trimethylnaphthaline, bei 4 *verschiedenen* Substituenten sind sogar 48 Isomere möglich [94].

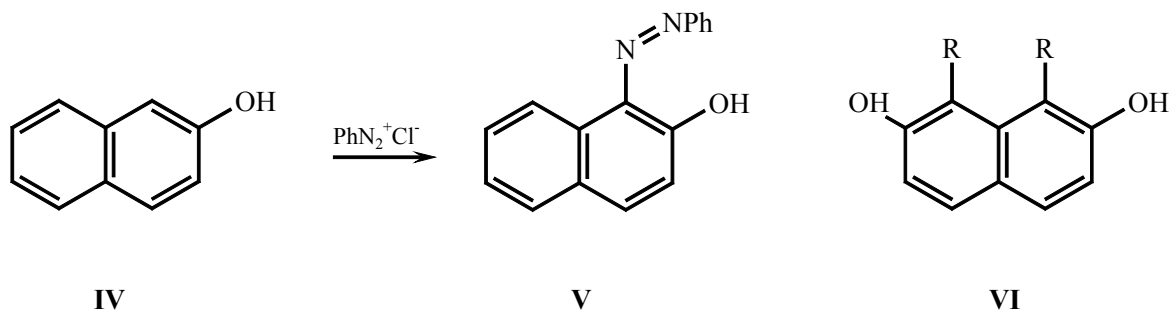
Im Gegensatz zum delokalisierten π -System in Benzol mit sogenannten „fließenden“ Doppelbindungen ist beim Naphthalin-Molekül von „paarweise bestimmten“ Doppelbindungen (Erlenmeyer-Modell I, Schema 9) die Rede, woraus eine Inäquivalenz von α,β - und β,β -Bindungen im Molekül resultiert.



Schema 9 Mesomere Grenzstrukturen von Naphthalin, I = Erlenmeyer-Modell mit zwei benzoiden Ringen

Chemisch lässt sich dieser Unterschied durch eine Reihe von Reaktionen beweisen [95]. So erhält man z. B. aus der Bromierung von 2-Naphthol 1-Brom-2-naphthol und nicht 3-Brom-2-naphthol. Die Substitution an C-1 ist folglich bevorzugt gegenüber der an C-3, was wiederum für die Erlenmeyer-Formel spricht und ihre Ursache in der geringeren π -Bindungslokalisierungsenergie der 1,2-Doppelbindung relativ zur 2,3-Bindung hat [96]. Auch die Diazokupplung von $\text{PhN}_2^+\text{Cl}^-$ an 2-Naphthol verläuft erwartungsgemäß an C-1 und nicht an C-3. Bei 1,8-disubstituierten 2,7-Naphthalindiolen bleibt die Kupplung sogar

ganz aus (Schema 10) [97]. Demzufolge liegen in C-2-substituierten Naphthalinen zwei verschiedene *ortho*-Positionen vor. (C-1 und C-3).



Schema 10 Regioselektive Diazokupplung von 2-Naphthol **IV**, keine Diazokupplung bei 1,8-disubstituierten Naphthalindiolen **VI** (R = Alkyl) [97].

Tatsächlich sind „fixierte“ Doppelbindungen im MO (Molekülorbital)- und VB (Valenzbindungs)-theoretischen Sinn, wie im Erlenmeyer-Modell postuliert, nicht akzeptabel. Das Naphthalin-Molekül ist vielmehr als Resonanz-Hybrid der dazu beitragenden Grenzstrukturen **I**, **II**, **III** (s. Schema 9, S.15) zu betrachten. Die stabilere Struktur **I** ist hierbei aus *zwei* benzoiden Ringen aufgebaut, wogegen **II** und **III** jeweils nur *einen* benzoiden und *einen* chinoiden Teil enthalten.

Nicht zuletzt konnte die Formel nach Erlenmeyer auch anhand von Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden. Hier zeigte sich, dass α,β -Bindungen (2/3 Doppelbindungscharakter) deutlich kürzer sind als β,β -Bindungen (1/3 Doppelbindungscharakter) [98].

Die Peri-Wechselwirkung

1,8-Disubstituierte Naphthaline bezeichnet man als *peri*-Verbindungen (*peri* = nah). Der Abstand zwischen den beiden *peri*-Kohlenstoffatomen beträgt nur $\sim 2.4 - 2.5 \text{ \AA}$ und kann somit kleiner sein als der zwischen zwei Substituenten, die im Naphthalin *ortho* zueinander stehen (**VII**, Abb. 6). Die enge Nachbarschaft kann sich auf chemische sowie

physikalische Eigenschaften und Verhalten von *peri*-substituierten Naphthalinen unterschiedlich auswirken.

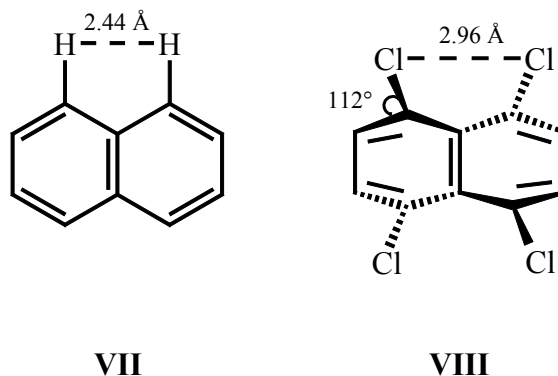


Abb. 6 Das planare Naphthalin-Molekül **VII** und 1,4,5,8-Tetrachlornaphthalin **VIII** mit stark deformierter Ringebene [106].

Das Naphthalin-Molekül unterliegt bei Substitution der *peri*-Wasserstoffatome bereits durch Methylgruppen (1,8-Dimethylnaphthalin) sterischen Spannungen [99]. Sperrige Substituenten in *peri*-Anordnung wie im Fall von 1,4,5,8-Tetrachlornaphthalin verursachen eindeutige sterische Effekte (**VIII**, Abb.6). Die starken Spannungen, die bei Annahme einer hypothetischen, rein planaren Struktur dieses Moleküls entstünden, werden durch einige erhebliche Verzerrungen minimiert [100]. Die Spannung zwischen den *peri*-Chloratomen führt zunächst zu einer Abwinkelung der Substituenten *in* der Ringebene insoweit wie die *ortho*-ständigen Wasserstoffatome ihrerseits in abstoßende Wechselwirkungen mit den abgewinkelten Chloratomen treten. Eine nunmehr eintretende entgegengesetzte Abwinkelung der jeweiligen *peri*-Chloratome *aus* der Ebene heraus trägt den größten Anteil am Spannungsabbau mit einer propeller-ähnlichen Anordnung der C-Cl-Bindungen im Molekül. Diesem Stabilitätsgewinn durch Spannungsminimierung wirkt eine weitere Verzerrung im Molekül, nämlich die des aromatischen Kerns, mit der Verringerung der aromatischen Stabilität entgegen. Die *peri*-Kohlenstoffatome bewegen sich dabei ebenfalls entgegengesetzt zueinander, in Richtung der jeweils abgewinkelten Chloratome, aus der planaren Ringebene heraus. Mit zunehmendem Ausmaß dieser Deformation nimmt der aromatische Kern eine sessel-ähnliche Konformation an, mit

einander nähergerückten para-ständigen Kohlenstoffatomen C₁/C₄ und C₅/C₈ (**VIII**, Abb. 6).

Stark verzerrte Strukturen, wie sie in der homologen Reihe der 1,8-Bis(trimethylelement)naphthaline (Element= C, Si, Ge, Sn) beobachtet werden [101-105], besitzen aufgrund der Abstoßung zwischen den *peri*-(CH₃)₃E-Gruppen (zeigen auf entgegengesetzte Seiten der Naphthalin-Ebene) annähernd C₂-Symmetrie und sind somit chiral.

Als weitere Anschauungsbeispiele für Moleküldeformationen dieser Art sei hier neben 1,8-Dinitronaphthalin bzw. 1,5-Dinitronaphthalin das sterisch überladene Octachlor-naphthalin genannt [106].

Die sterische Hinderung, hervorgerufen durch die außerordentliche Nähe der Substituenten in 1,8-Position, hat neben strukturellen Konsequenzen auch weitreichende Auswirkungen auf das chemische Verhalten von Naphthalin-Derivaten. Die chemische Reaktivität kann beispielsweise durch eine *peri*-Anordnung in Naphthalin-Verbindungen sowohl erhöht als auch gehemmt werden [107, 108]. Durch Insertion eines *peri*-Substituenten (Methyl-Gruppe) kann die Stabilität von 1,3-Di-*tert*-butylnaphthalin gegenüber Chlorwasserstoff verringert und die chemische Reaktivität gleichzeitig erhöht werden (Abb. 7).

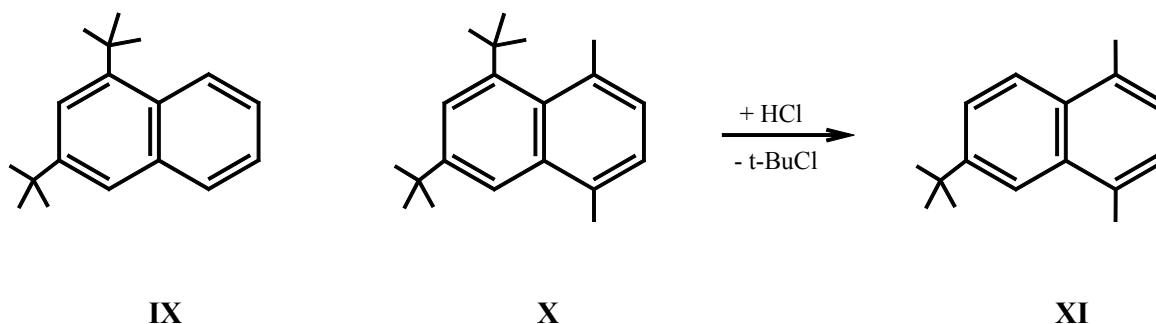


Abb. 7 Beeinflussung der chemischen Reaktivität durch Insertion eines *peri*-Substituenten.

Im Gegensatz zu **IX** spaltet die *peri*-Verbindung **X** bereits unter milden Bedingungen bei Einwirkung von HCl die *peri*-ständige *tert*-Butyl-Gruppe ab **XI** [109].

Ein weiterer wesentlicher Teilaspekt der *peri*-Anordnung in Naphthalin-Verbindungen sind, neben den bereits diskutierten Effekten der sterischen Abstoßung, auch Effekte mit anziehenden Wechselwirkungen **XII** zwischen *peri*-Substituenten im Molekül. Die

Anziehung (transannulare Wechselwirkungen) kann unterschiedlich stark ausgeprägt sein und kann bis zu einer vollständigen Bindungsbildung wie in **XIII** übergehen (Abb. 8).

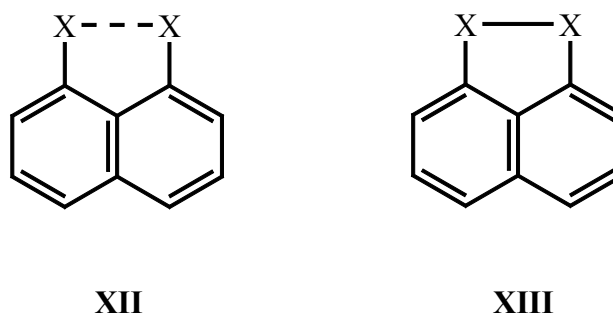
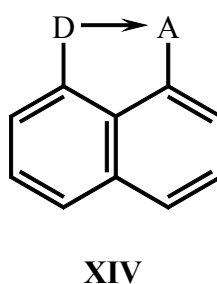


Abb. 8 Anziehende, transannulare Wechselwirkungen in **XII** und vollständige Bindungsbildung in **XIII**.

Die Bindungsknüpfung bei der Bildung eines Fünfringes kann sich hierbei energetisch günstig auswirken und die gegenwirkende sterische Spannung durch den Energiegewinn auffangen. In zahlreichen Literaturbeispielen werden Bindungseffekte dieser Art mit verschiedenen *peri*-Substituenten beschrieben (z.B. X = Hg, Se, Te) [110-112].

Das Bindungsmodell in Abbildung 8 kann durch Austausch der *peri*-Substituenten in ein Donor-Akzeptor-System umgewandelt werden **XIV** (Abb. 9).



D = NMe₂, 8-Dimethylamino-1-naphthyl

A = z.B. Si-, Sn-, P- und Pt-Verbindungen

Abb. 9 Donator-Akzeptor-System des 8-Dimethylamino-1-naphthyl- (dman) Liganden in σ -Bindung mit Heteroatomen A als Akzeptor.

In einem solchen System kann die Dimethylamino-Gruppe als vielseitiger Donator D eines zweizähligen Liganden ((8-Dimethylamino)-1-naphthyl, **dman**) [113] eine σ -Bindung mit verschiedenen Akzeptorgruppen A bilden (A = Hauptgruppenelemente und Übergangsmetalle). Auf diese Weise werden eine Reihe von Heteroatomen A in hohen und niedrigen Oxidations- und Koordinationszuständen, sowie in reaktiven Zwischenstufen durch intramolekulare Wechselwirkungen mit dem dman-Liganden und der Bildung eines fünfgliedrigen Chelatringes effektiv stabilisiert. Abbildung 10 zeigt eine Auswahl an Beispielen der Anwendung dieses Liganden.

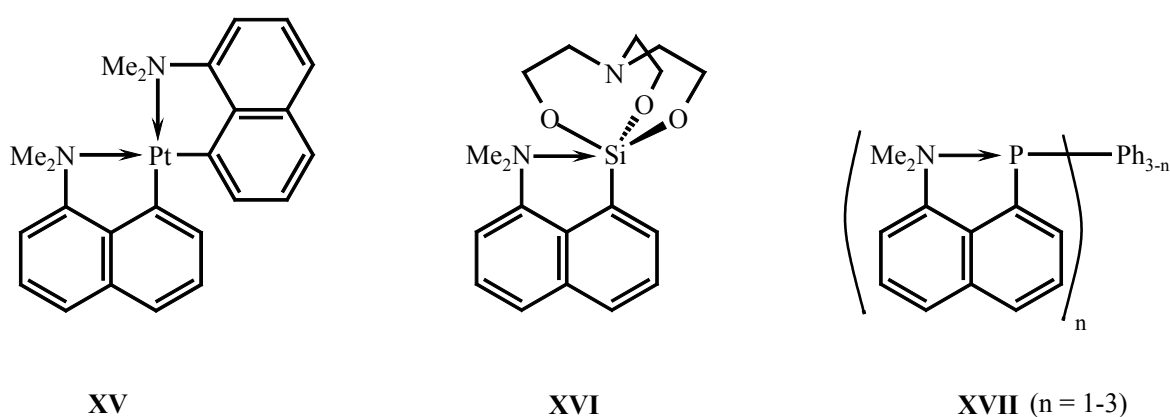
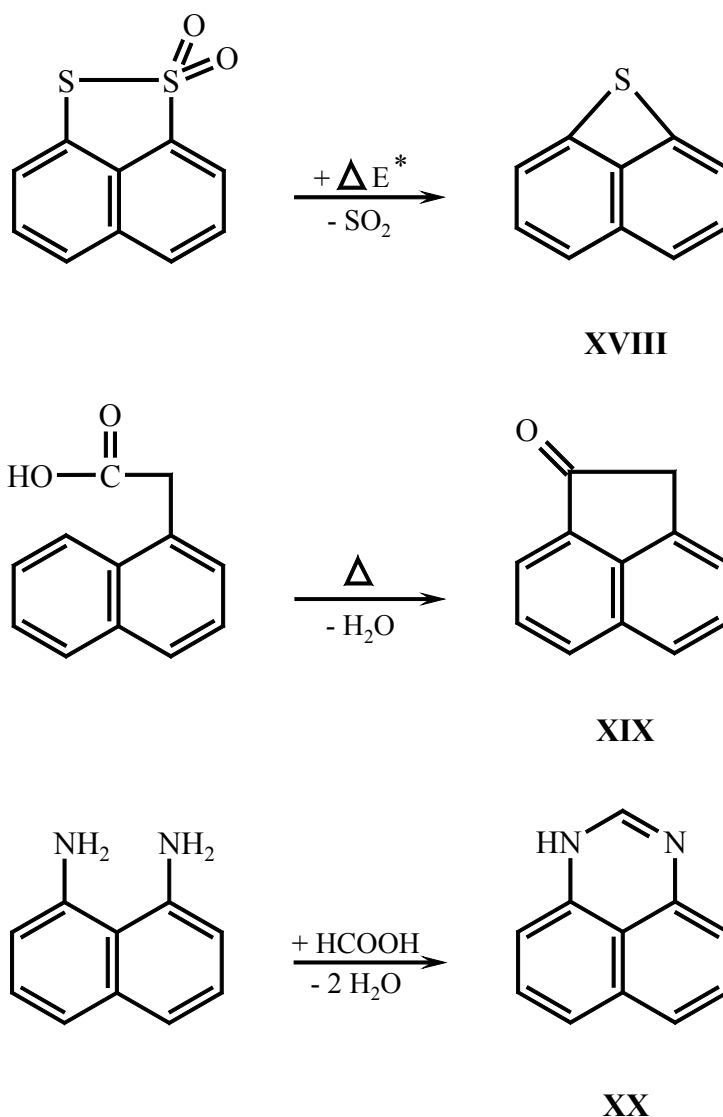


Abb. 10 Eine Auswahl an diversen Donator-Akzeptor-Systemen mit dem **dman**-Liganden **XV** [113], **XVI** [114, 117], **XVII** [118-120, 125].

In der Literatur ist der Einsatz des Liganden unter anderem zur Realisierung der Pentakoordination in Organosilicium- **XVI** und Organozinnverbindungen beschrieben [113-117]. Auch der Phosphor ist als Heteroatom in intramolekularer Akzeptorwirkung wie im Fall von **XVII** denkbar [118-125].

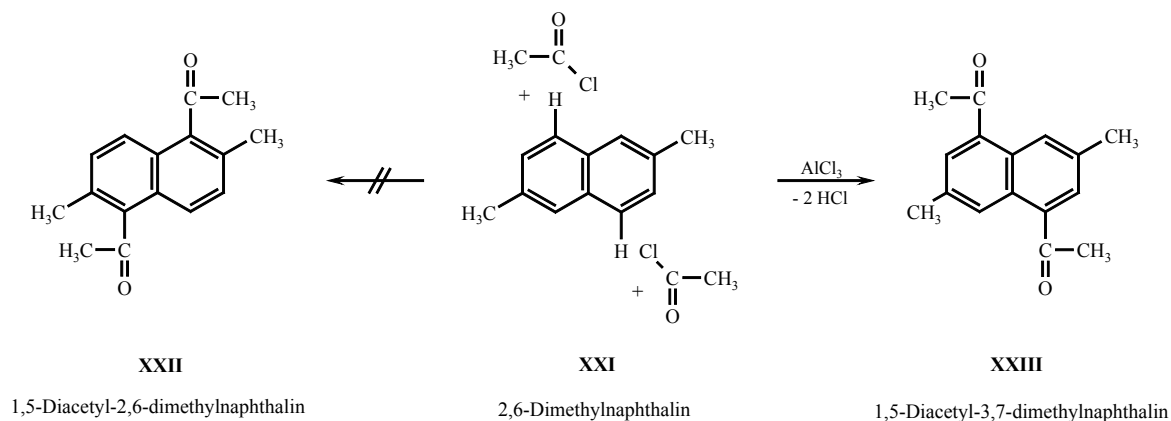
Die für Naphthalin-Derivate typische Cyclisierung über die beiden *peri*-Positionen ist nicht auf die Bildung fünfgliedriger Ringe **XIX** (Schema 11) beschränkt. Die sogenannte *peri*-Cyclisierung zum Aufbau sechsgliedriger- **XX**, aber auch gespannter Vierring-Systeme **XVIII** ist hinlänglich bekannt (Schema 11) [126-130].



Schema 11 Cyclisierungen zu Vier- **XVIII** [126-128], Fünf- **XIX** [129] und Sechs-Ringen **XX** [130] am Naphthalin-Gerüst, ($\Delta E^* = h \cdot \nu$).

Charakteristische Merkmale der Naphthalin-Chemie zeigen sich jedoch nicht nur bei Cyclisierungsreaktionen. So erfolgt z.B. ein electrophiler, nucleophiler oder Radikal-Angriff vorzugsweise an der α -Position des Naphthalins. Allerdings müssen hierbei sterische Faktoren ebenfalls berücksichtigt werden. Beispielsweise bleibt bei der Friedel-Crafts-Acylierung von 2,6-Dimethylnaphthalin **XXI** (Schema 12) aufgrund der sterischen Hinderung durch die *ortho*-Methylgruppen (*ortho*-ständig zur α -Position) **XXII** die zu erwartende Substitution an den beiden α -Positionen aus. Stattdessen wird die electrophile

Substitution an den Positionen C-1 und C-5 *meta*-ständig zu den Methylgruppen beobachtet **XXIII** (Schema 12) [131].

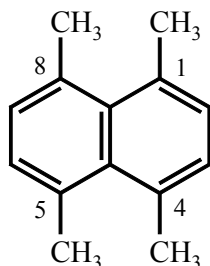


Schema 12 Regioselektive Friedel-Crafts-Acylierung von 2,6-Dimethylnaphthalin **XXI**.

NMR-Spektroskopie

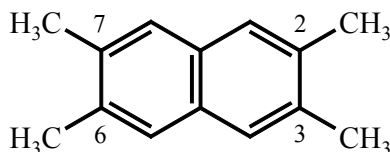
Die NMR-Spektroskopie stellt ein bequemes und schnelles Instrument zur Strukturaufklärung von Naphthalinderivaten dar. Mit Hilfe dieser analytischen Methode können spektakuläre NMR-spektroskopische Effekte in sterisch anspruchsvollen Molekülgerüsten, hervorgerufen z. B. durch die enge Nachbarschaft der *peri*-Substituenten in Naphthalin-Verbindungen, zeitnah verfolgt und als wertvolle Informationsquelle zur Reaktionsführung und zum Studium des Reaktionsmechanismus genutzt werden.

Im Fall von Tetramethylnaphthalin werden beispielsweise zwei Singulett-Signale für die Methyl-Protonen beobachtet, eines für die α -Methyl-Protonen des 1,4,5,8-Isomers (α -Isomer) **XXIV** und das andere für die β -Methyl-Protonen des 2,3,6,7-Isomers (β -Isomer) **XV** (Abb. 11) [132, 133].



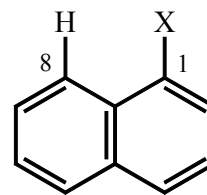
1,4,5,8-Tetramethylnaphthalin

XXIV



2,3,6,7-Tetramethylnaphthalin

XXV



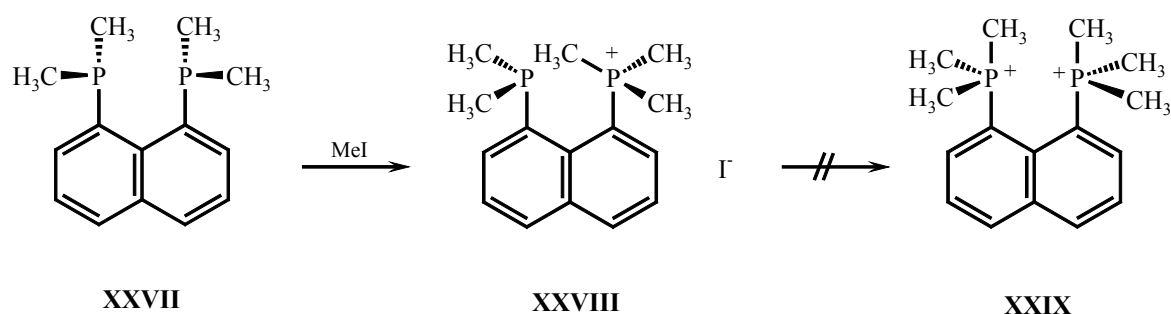
X = z.B. Cl, NO₂, OH, OMe

XXVI

Abb. 11 Das α -und β -Isomer, **XXIV** und **XXV** von Tetramethylnaphthalin; **XXVI** = C-1 substituiertes Naphthalin.

Ein direkter Einfluss von Substituenten in *peri*-Stellung wirkt sich in der Entschirmung des C-8-Protons, relativ zum unsubstituierten Naphthalin, durch eine Reihe von Substituenten an C-1 aus (**XXVI**, Abb. 11) [134, 135].

Die sterische Überladung der *peri*-Substituenten kann sich überdies NMR-spektroskopisch zu weitaus interessanteren und selteneren Dimensionen ausweiten, wenn der Abstand *peri*-ständiger Substituenten zueinander für das Phänomen der „through-space“-Kopplung hinreichend klein ist. Eine solche Kopplung durch den Raum wird in Betracht gezogen, wenn außergewöhnlich hohe Kopplungskonstanten beobachtet werden, die ganz konventionell entlang eines vielgliedrigen Bindungsgerüsts nicht erklärbar sind. Ein gutes Beispiel hierfür erhält man beim Versuch zur Quaternisierung der Phosphoratome in 1,8-Bis(dimethylphosphino)naphthalin (dmpn) **XXVII** (Schema 13) [136], der infolge unüberwindbarer sterischer Spannungen bereits auf der Stufe der Bildung des Monoquartärsalzes **XXVIII** endet.



Schema 13 Teilweise Quaternisierung von 1,8-Bis(dimethylphosphino)naphthalin, dmpn **XXVII**.

Der für **XXVIII** beobachtete hohe Wert von $^5J_{PC} = 25,9$ Hz einer ^{31}P , ^{13}C -Fernkopplung über fünf Bindungen ist nur bei Annahme einer direkten Kopplung durch den Raum (through-space) realisierbar [137].

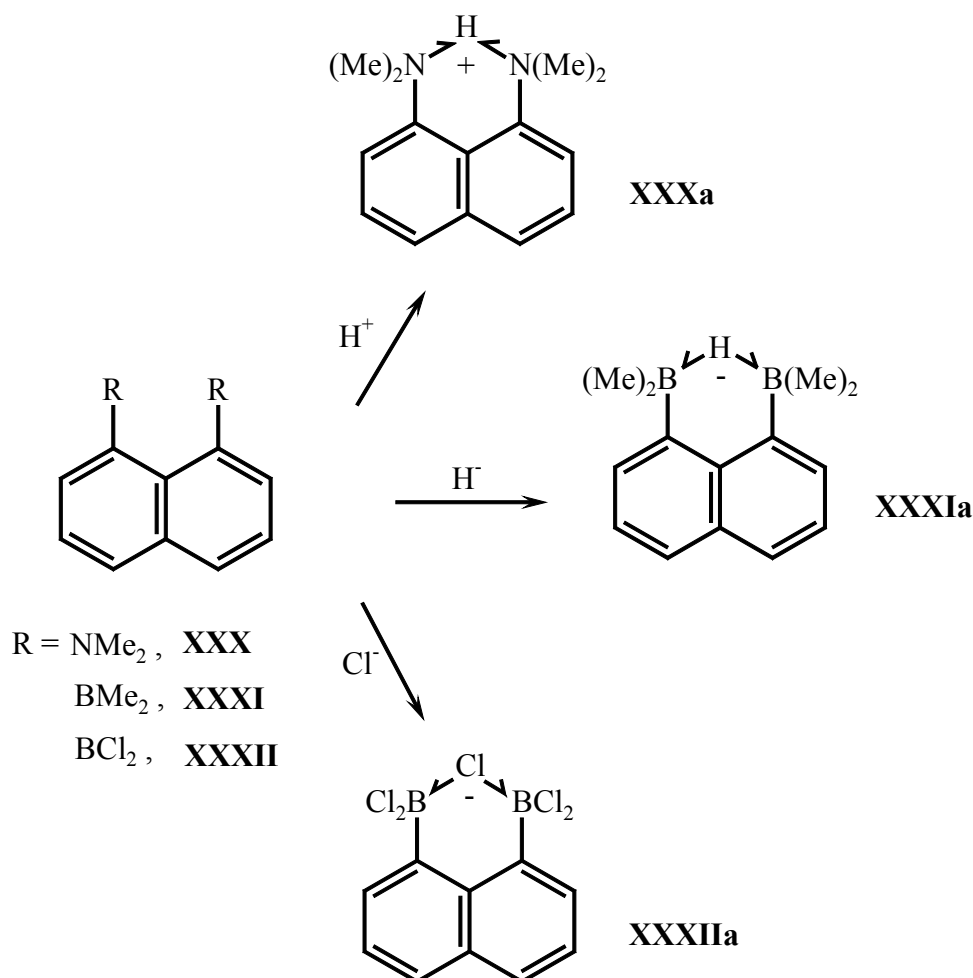
Ein ungewöhnlich hoher Wert für eine „through-space“-P,P-Kopplung von $^4J_{PP} = 199$ Hz wurde in einem Festkörper-NMR-Experiment auch für 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin (dppn) gefunden [138, 139]. Diese Anomalie wird auf eine durch Abstoßung der Diphenylphosphino-Gruppen verursachte starke Verzerrung der Molekülgeometrie zurückgeführt (inäquivalente Phosphoratome).

Einsatzgebiete von Naphthalin-Systemen

Die Auswirkung der *peri*-Wechselwirkung auf physikalische Eigenschaften, chemische Eigenschaften und -Reaktivität wurde bereits ausführlich beschrieben. Bei erfolgreicher Umsetzung dieser charakteristischen Eigenschaften lassen sich verschiedene Anwendungsgebiete für Naphthalin-Verbindungen erschließen.

Wie bereits diskutiert können besondere Bindungseffekte, transannulare Wechselwirkungen zwischen *peri*-ständigen Substituenten zu *intramolekularer* Cyclisierung bzw. Komplexierung wesentlich beitragen. Es ist naheliegend, dass sich derartige Koordinationseigenschaften auch *intermolekular* auswirken können. Sind die *peri*-Positionen nicht ambident besetzt wie in **XIV** (Abb. 9), so kann eine intermolekulare Koordination zur Bildung von Kationen- und Anionenkomplexen führen. Als Beispiele

seien hier 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **XXX** [140] und das analoge Dimethyl- [141] **XXXI** bzw. Dichlor-Boran [142] **XXXII** genannt, die als sogenannte Protonen-, Hydrid- und Chlorid-„Schwämme“ fungieren können [143, 144] (Schema 14).



Schema 14 Bildung verbrückter ionischer Chelatkomplexe **XXXa**, **XXXIa** und **XXXIIa** aus den entsprechenden „Ionenschwämmen“ **XXX**, **XXXI** und **XXXII** [140 -144].

Im Gegensatz zum Dimethyl- bzw. Dichlorboran, als ausgeprägte Lewis-saure Elektronenmangelverbindungen mit hoher Affinität für kleine Anionen wie H^- , F^- , OH^- bzw. Cl^- , weist das Dimethylamin **XXX** aufgrund sterischer Spannungen und der Konzentration einsamer Elektronenpaare zwischen den *peri*-Stickstoffatomen eine sehr hohe Protonenaffinität auf. Als besonders günstig für die Anwendung der „Schwämme“ erweist sich dabei die sowohl hohe thermodynamische als auch kinetische Stabilität der gebildeten verbrückten

Chelatkomplexe. Der „Hydridschwamm“ **XXXI** beispielsweise kommt infolgedessen als effektives und mildes Reagenz zur Hydrid-Abstraktion aus Reaktionsmedien und Organometallverbindungen wie z. B. Chloro-hydrido-bis(cyclopentadienyl)zirkonium zum Einsatz [141].

Neben den beschriebenen ionischen Komplexen sind 1,8-donatorsubstituierte Naphthalin-Elementverbindungen auch in der Lage, neutrale Komplexe mit vergleichsweise größeren Ionen als H^+ und H^- , insbesondere den Übergangsmetallen zu bilden. Repräsentative Beispiele sind Phosphor- und Stickstoff-substituierte Naphthalin-Liganden zur Synthese von Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexen (Abb. 12).

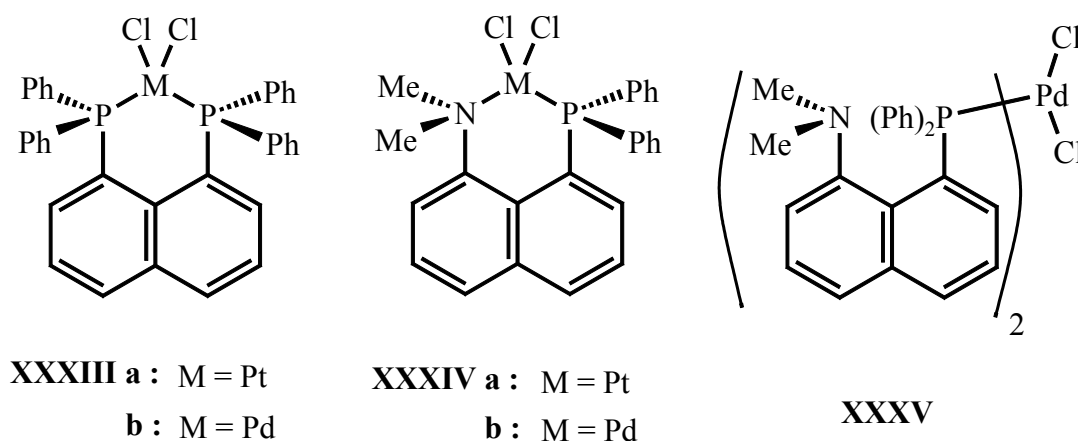


Abb. 12 Pd(II)- und Pt(II)-Komplexe von 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin DPPN und 1-(Dimethylamino)-8-(diphenylphosphino)naphthalin.

Eine breite Anwendung findet 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin (DPPN) [138, 139] (Abb. 12), das sowohl die Chelatkomplexe **XXXIIIa/b** als auch einen zweikernigen Gold(II)-Komplex $[\{ Au(dppn)Cl_2 \}]^{2+} PF_6^-$ [145] bilden kann. Vielseitig einsetzbar ist auch der hemilabile P,N-Ligand 1-(Dimethylamino)-8-(diphenylphosphino)naphthalin (s. a. **XVII**, Abb. 10) mit einer harten und einer weichen Koordinationsstelle. Die Komplexbildung kann somit DPPN-analog zweizähnig **XXXIVa/b** und auch einzähnig, als N- oder P- gebundener Ligand erfolgen **XXXV** [146].

Trotz bzw. gerade wegen ihres starren C_3 -Gerüsts wird die Verwendung der Komplexe **XXXIII** und **XXXIV** als Co-Katalysatoren in der Übergangsmetall-Katalyse zunehmend

bedeutender. Bezeichnend hierfür ist die Funktion der Pd(II)-Chelate vom Typ **XXXIIIb** und **XXXIVb** als effektive Katalysatoren für die Co-Polymerisation von CO mit Olefinen zur Bildung von Polyketongerüsten [147].

In jüngster Vergangenheit ist der Einsatz von DPPN bei der Darstellung interessanter Ruthenium-Cluster-Carbonyle von M. I. Bruce untersucht worden [148]. Aus der Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit DPPN wurden vier verschiedene Ruthenium-Cluster-Komplexe isoliert. Im Gegensatz zur relativ einfacheren Bildung von *ein-* oder *zweikerniger* Übergangsmetallkomplexen [149] lässt die enge Nachbarschaft der *peri*-Phosphoratome in DPPN bei der Umsetzung mit *mehrkernigen* Übergangsmetall-Clustern ungewöhnliche Reaktionsmuster, begleitet von Bindungsspaltung vermuten. Wie nachfolgend dargestellt, wurden die Cluster-Komplexe tatsächlich über Aryl-C-H- und Aryl-C-P-Bindungsspaltungsreaktionen gebildet. Die aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Strukturen veranschaulichen sterisch höchst interessante Ligand-Metallcluster-Anordnungen mit außergewöhnlichen Umlagerungen von Atomen bzw. Atomgruppen. Exemplarisch seien zwei vergleichsweise übersichtliche Komplexstrukturen aus dieser Reihe gewählt und in Abbildung 13 vereinfacht dargestellt (**XXXVI** und **XXXVII**)

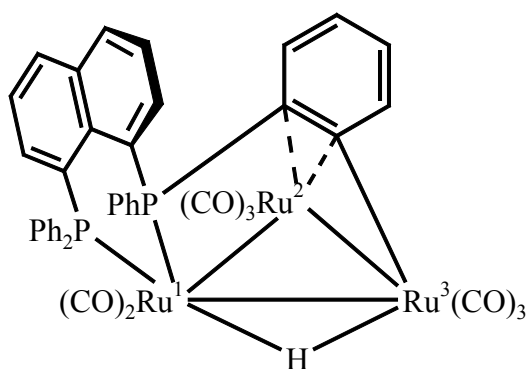
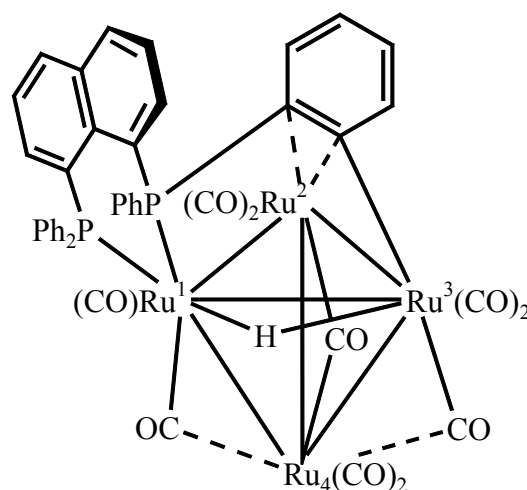

XXXVI

XXXVII

Abb. 13 Zwei Clusterkomplexe **XXXVI** und **XXXVII** von insgesamt vier isolierten und charakterisierten Produkten bei der Reaktion von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit DPPN [148].

Bei genauerer Betrachtung wird sichtbar, dass ein Wasserstoffatom nach der Abspaltung aus einer phosphorgebundenen Phenyl-Gruppe quasi „cyclometalliert“ als Brücke zwischen Ru^1 und Ru^3 vorliegt. Dagegen geht jene Phenylgruppe in einer oxidativen Addition, eine sowohl koordinative Bindung mit Ru^3 als auch Wechselwirkung mit Ru^2 ein (Abb. 13). Der Cluster **XXXVII** ist gegenüber **XXXVI** lediglich um eine $\text{Ru}(\text{CO})_2$ -Einheit erweitert und bildet somit ein Ru_4 -Tetraedergerüst. Ähnliche Strukturphänomene werden von M. I. Bruce gegenwärtig auch in Untersuchungen bei der Verwendung des analogen 1,8-Bis-(dimethyl-phosphino)naphthalin (dmpn) erwartet.

In großem Umfang sind auch zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiet 1,8-phosphorsubstituierter Naphthalinverbindungen von A. Karaçar et al. veröffentlicht worden [150], auf die und auf weitere im Einzelnen in den folgenden Kapiteln näher einzugehen sein wird.

1.2 Themenstellung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Bedeutung von Binaphthyl und Naphthyl-Systemen sowohl im Rahmen der Grundlagenforschung als auch besonders in anwendungsorientierten Untersuchungen ausführlich beschrieben. Unter Berücksichtigung der darin erläuterten Aspekte und Erkenntnisse sollte eine differenzierte Betrachtung der folgenden Kapitel möglich sein. Im Vordergrund der nachfolgenden Diskussion stehen Binaphthyl-Phosphor-Verbindungen als mögliche potentielle Liganden in der chemischen Katalyse. Die Verwendung von 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-Binaphthyl BINAP wurde in diesem Zusammenhang bereits unter 1.1 ausführlich beschrieben. Eine erhebliche Erhöhung der Flexibilität erlangt das BINAP-Gerüst formal durch den Einschub von Methylen-Gruppen zwischen die Diphenylphosphino-Gruppen und die 2,2'-Positionen am Aromaten. Die resultierende Verbindung 2,2'-Bis(diphenylphosphino-methyl)-1,1'-Binaphthyl NAPHOS A [151-154] zeichnet sich durch zusätzliche Beweglichkeit der funktionellen Gruppen des ohnehin flexiblen Binaphthyl-Gerüsts aus (Abb.14). Vergleichsweise wenige Arbeiten sind auf diesem Gebiet methylenverbrückter Diphosphor-Binaphthyl-Verbindungen vom Typ **B** erschienen (Abb. 14).

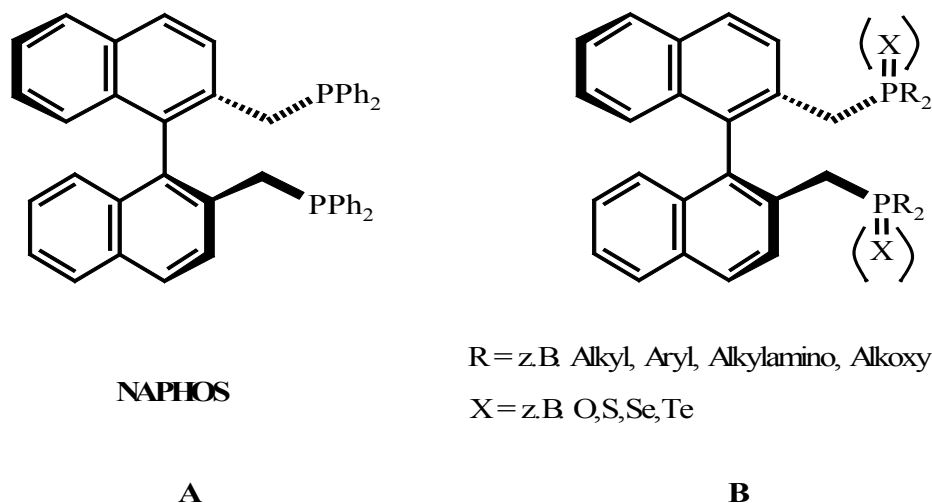


Abb. 14 NAPHOS **A** und NAPHOS-Derivate **B**.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind daher hauptsächlich Beiträge zur Chemie 2,2'-phosphinomethyl substituierter Binaphthaline. In Anlehnung an die vielfältige Anwendung von NAPHOS als effektiver Ligand sind ähnliche Eigenschaften auch von **B** zu erwarten. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse sollten weiterhin tiefe Einblicke in die durch sterische Hinderung erzwungenen räumlichen Anordnungen dieser sperrigen Binaphthyl-Gerüste möglich sein.

Die Synthese von katalytisch aktiven Metallkomplexen mit Liganden vom NAPHOS-Typ als einem 9-gliedrigen Chelatring gestaltet sich vergleichsweise schwierig. In den meisten Fällen sind die Komplexe wirksamer, chiraler Phosphinliganden aus 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ringen aufgebaut (z.B. BINAP). Der Bisswinkel (P-M-P) bei 9-gliedrigen Chelatringen mit Übergangsmetallen bietet für den Einsatz NAPHOS-ähnlicher Liganden ein breitgefächertes Spektrum an katalytischen Umsetzungen. Die vergleichsweise flexiblere Konformation dieser Liganden ist jedoch gleichzeitig bei einer Reihe von asymmetrischen Reaktionen (z.B. Hydrierungen) hinderlich und spiegelt sich letztlich in einer geringeren Enantioselektivität wider. Eine eingeschränkte und kontrollierte Beweglichkeit bzw. erhöhte Starrheit des Systems, insbesondere der methylenverbrückten funktionellen Gruppen C-CH₂-P und somit höhere Enantioselektivitäten wurde

beispielsweise jüngst durch Einbau sperriger Substituenten (z.B. Phenyl) an der 3,3'-Position des Binaphthyl-Rückgrats **C** erreicht (Abb. 15) [155].

Weitere NAPHOS-Derivate **D**, besonders solche mit elektronenziehenden Substituenten an den Arylringen erwiesen sich als hochselektive Liganden bei der katalytischen Hydroformylierung interner Olefine zu linearen Aldehyden (Abb. 15) [154].

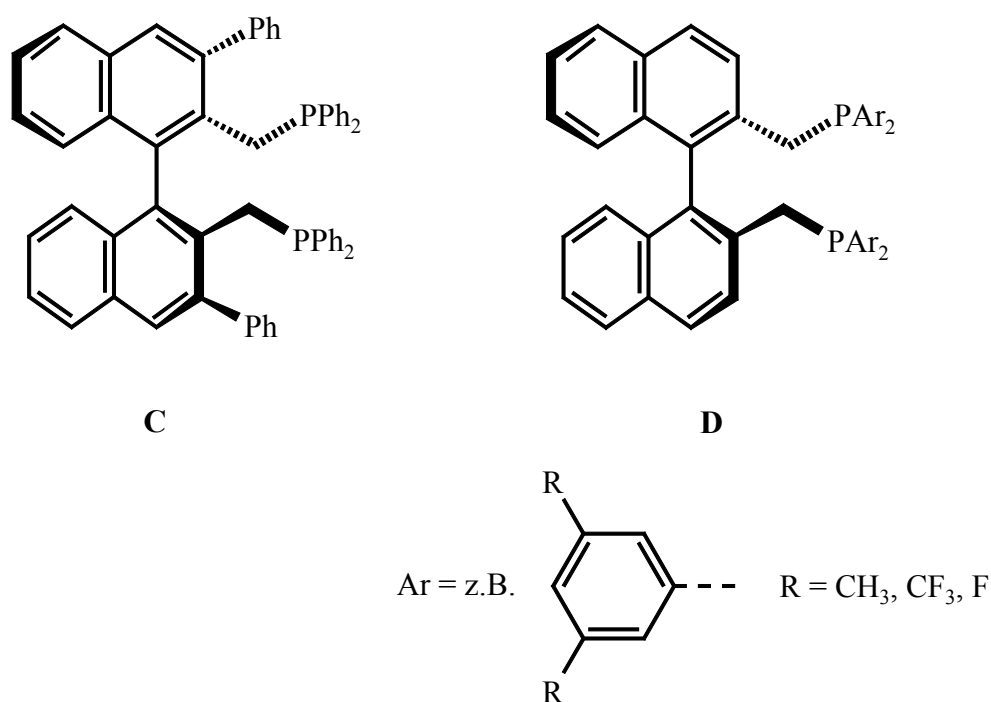


Abb. 15 Höhere Enantioselektivität infolge geringer Beweglichkeit durch sterische Hinderung **C**, NAPHOS-Derivate **D** bei der Hydroformylierung.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Synthese und Charakterisierung von 1,8-phosphino-disubstituierten, vergleichsweise starren Naphthalin-Verbindungen. Auf weitere 1,8-elementsubstituierte Naphthaline mit Gruppenhomologen als Substituentenatome wird nur am Rande einzugehen sein. Dabei ist ihre Bedeutung und Präsenz in der chemischen Literatur nicht zu vernachlässigen. Die Anzahl bekannter Verbindungen mit dem Strukturelement 1-E-C₁₀H₆-8-E' nimmt in der Reihenfolge E,E' = N,N >> N, P > P,P > As, As > N, As ≈ N, Sb ≈ N, Bi ab. Besondere Aufmerksamkeit erlangten in den letzten

beiden Jahrzehnten 1-N,8-P-disubstituierte Naphthaline, die im Zusammenhang intramolekularer Hyperkoordination kontrovers diskutiert wurden [156, 157] und nicht zuletzt in der homogenen Katalyse z.B. mit 1-Dimethylamino-8-diphenylphosphino-naphthalin **E** erfolgreich Anwendung fanden (Abb. 16) [158, 159].

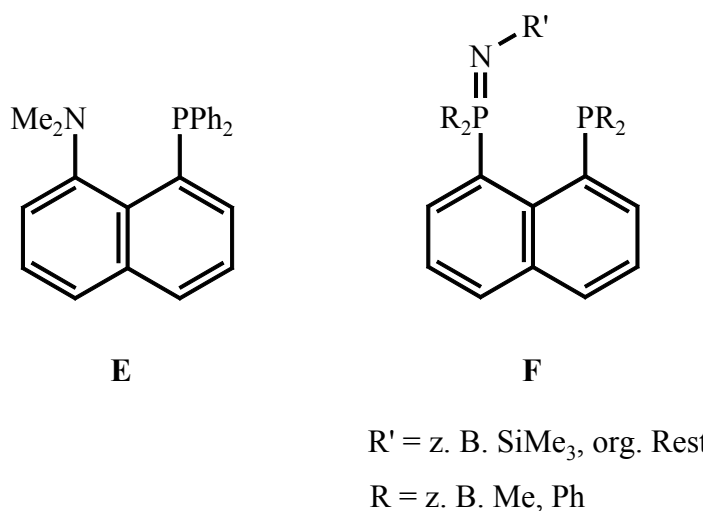


Abb. 16 Potentielle hemilabile Liganden **E** und **F**

In dieser Arbeit spielt die Staudinger-Reaktion bei der Synthese und Untersuchung von Naphthalin-Phosphor-Verbindungen als mögliche potentielle hemilabile Liganden vom Typ **F** eine tragende Rolle (Abb. 16) [160, 161]. Inzwischen sind in den letzten Jahren auf dem Gebiet 1,8-P,P'-disubstituierter Naphthaline zahlreiche Arbeiten erschienen [162].

Zur Erschließung weiterer phosphinosubstituierter Naphthalin-Verbindungen eignen sich in besonderem Maße die analogen 1,8-Bis(*dihalogen*)phosphino-Derivate, die als wertvolle Synthone eingesetzt werden können.

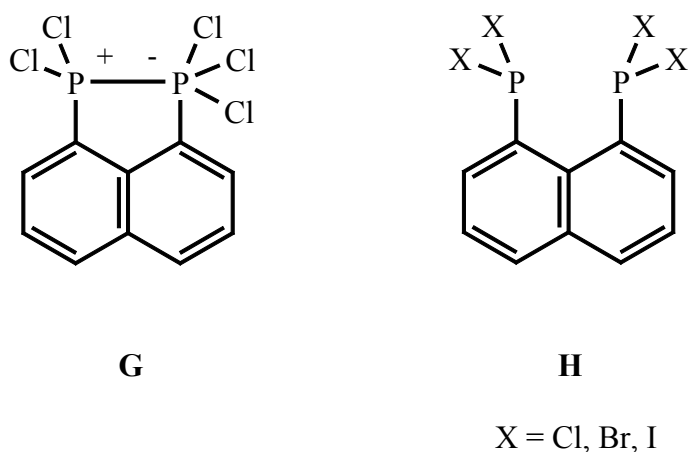


Abb. 17 Wichtige Ausgangsverbindungen **G** und **H** als Synthesezugang für verschiedene phosphinosubstituierte Naphthalin-Derivate.

So gelang erst kürzlich J. D. Woollins et al. die neuartige Synthese von 1,8-Bis(dihalogen)phosphinonaphthalinen **H** über die Bildung des intermediären, ylidischen Hexachloro-Phosphonium-Phosphorids **G** in nahezu quantitativen Ausbeuten (Abb. 17) [163].

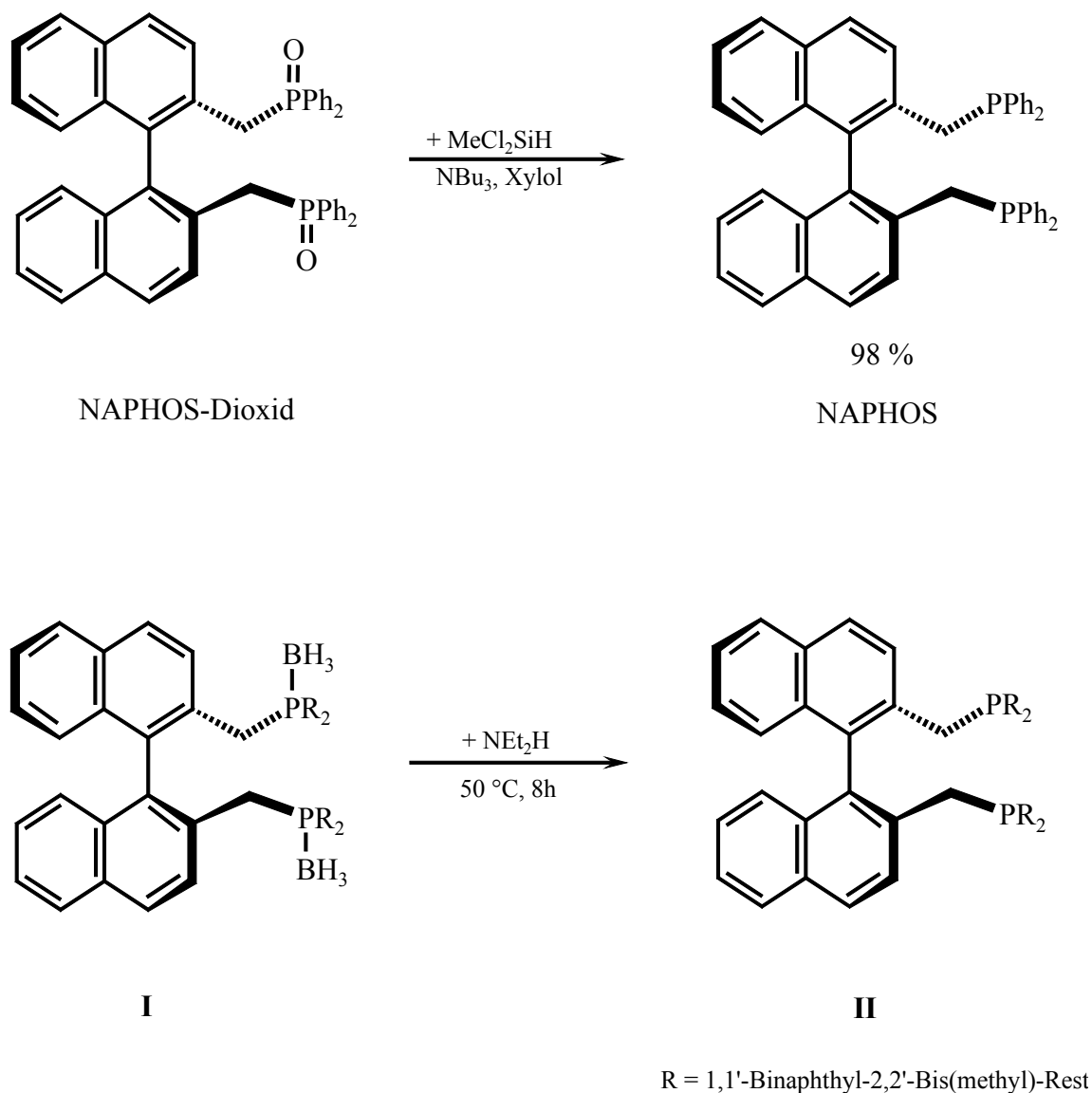
2. Synthese und Charakterisierung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Bis(di-*alkyl*-methylphosphonat)-Derivaten

2.1 Einführung

Übergangsmetallkatalysierte asymmetrische Reaktionen zur stereoselektiven Synthese chiraler Moleküle sind bereits seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand vieler Untersuchungen. Optisch aktive Phosphinliganden mit einem chiralen Zentrum am Phosphor bzw. Kohlenstoff haben sich in diesem Zusammenhang bereits ausgezeichnet bewährt. Neue asymmetrische zweizählige Phosphinliganden, die eine *axiale* Chiralität am organischen Gerüst aufweisen, stehen nicht zuletzt seit der erfolgreichen Anwendung von NAPHOS [151] auch gegenwärtig stets im Mittelpunkt hochstereoselektiver Umsetzungen.

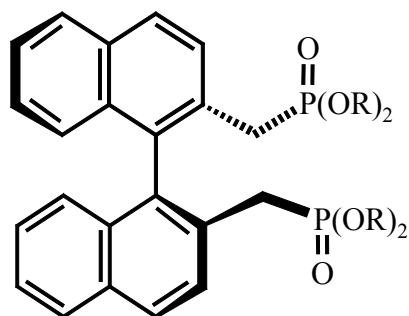
Ein bequemer und vielversprechender Zugang zur Darstellung 2,2'-phosphinomethyl-substituierter Binaphthaline verläuft über die entsprechenden Phosphinoxide wie z.B. die 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-*alkyl*-methylphosphonat)-Derivate.

Die beständigeren oxidierten Bisphosphine können dabei als leicht handhabbare „Speicher“, potentieller Liganden betrachtet werden, die ihre eigentliche Funktion nach erfolgreicher Reduktion erfüllen können. 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Bis(methyldiphenylphosphinoxid) (NAPHOS-Dioxid) ist ein bekanntes Beispiel hierfür und dient als geeigneter NAPHOS-Speicher, aus dem bei reduktiver Einwirkung von Methyldichlorsilan das entsprechende Bisphosphin nahezu quantitativ freigesetzt werden kann (Schema 15) [164]. H.-J. Kleiner et al. entwickelten ebenfalls ein effektives Verfahren zur Darstellung von methylenverbrückten Phosphinoxiden mit einem Binaphthyl-Rückgrat [165].



Schema 15 Reduktion von NAPHOS-Dioxid bzw. Entschützen des Boran-Adduktes **I** unter Bildung der „freien“ Bisphosphine

Weitere Speicherformen stellen die Oxo-analogen Boran-Addukte dar (Schema 15) [166]. Im Folgenden sollen in dieser Arbeit weiterführende Erkenntnisse und Untersuchungen auf dem Gebiet der Synthese, Charakterisierung und Chemie von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-*alkyl*-methylphosphonat)-Derivaten beschrieben werden (Abb. 18).



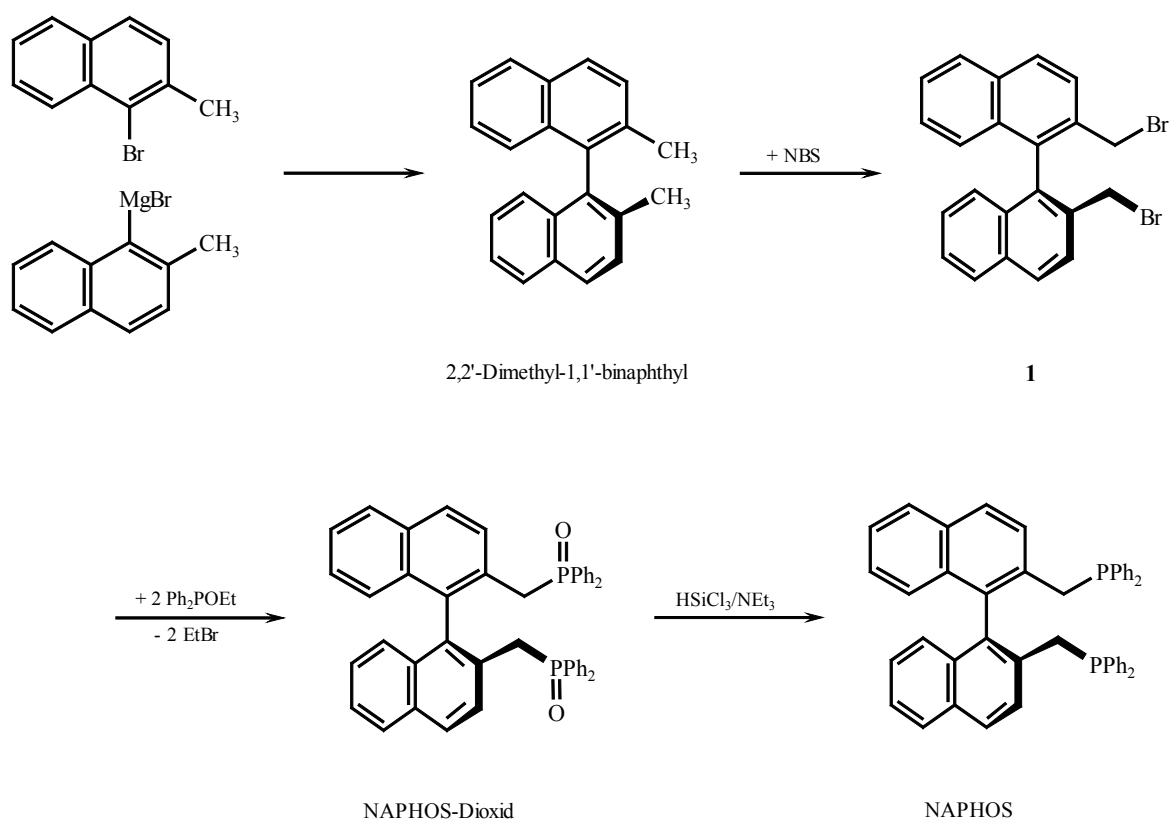
III

R = z.B. Me, Et, iso-Pr, tert-Bu, n-Bu

Abb. 18 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Bis(di-alkyl-methylphosphonat)-Derivate

2.2 Synthese und Charakterisierung der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-*alkyl*-methylphosphonate) 2, 3, 4 und 5

Auf die Bedeutung der Synthese der Phosphonate 2 - 5 wurde bereits unter 2.1 hingewiesen. Die literaturbekannte Darstellung des NAPHOS-Dioxids [151, 152] gelingt durch die Umsetzung von 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl [167] mit Alkyldiphenylphosphinit in sehr guten Ausbeuten (Schema 16).

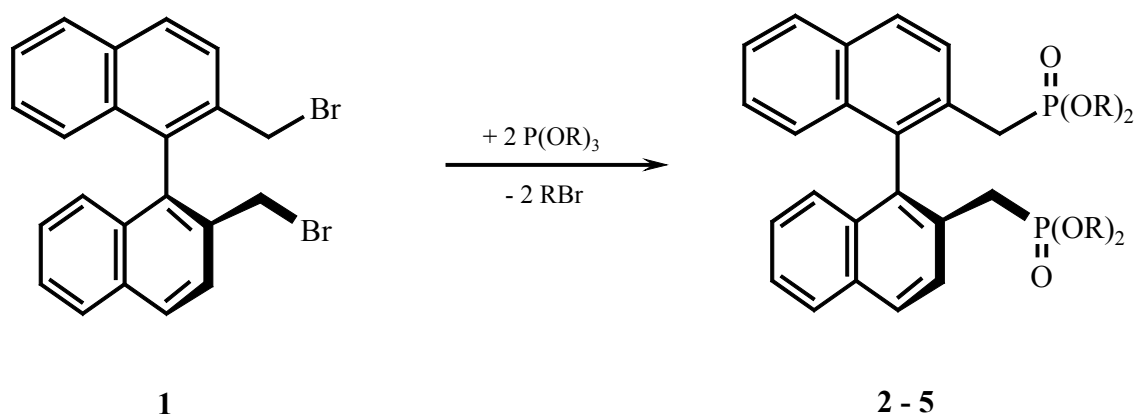


Schema 16 Darstellung von NAPHOS-Dioxid in einer Arbuzov-Reaktion durch Umsetzung von **1** mit Ethyldiphenylphosphinit.

Das in einer klassischen Aryl-Kopplungsreaktion von 1-Brom-2-methylnaphthalin mit einem 1-Naphthyl-2-methyl-Grignard-Reagenz gebildete 2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl liefert nach der Bromierung mit N-Bromsuccinimid 2,2'-Bis(bromomethyl)-1,1'-binaphthyl **1**. Die anschließende Reaktion von Ethyldiphenylphosphinit mit **1**, gefolgt von der Reduktion des NAPHOS-Dioxids mit Methylchlorosilan führt zur Bildung von NAPHOS in 98%iger Ausbeute.

In ähnlicher Weise wie im Fall des Dioxids gestaltet sich die Synthese der in dieser Arbeit beschriebenen Phosphonate **2** – **5**. Bei allen Umsetzungen wurde **1** als Ausgangsverbindung eingesetzt und in einer Arbuzov-Reaktion mit dem entsprechenden Tri-(*iso*)-alkylphosphit P(OR)_3 in nahezu dreifachem Überschuss bei 100 – 120°C zur Reaktion gebracht (Schema 17). Das dabei anfallende Alkylbromid wurde aus dem

Reaktionsgemisch über die gesamte Reaktionsdauer (12h) abdestilliert und überschüssiges Phosphit bei 100°C/0.1mbar abgetrennt.

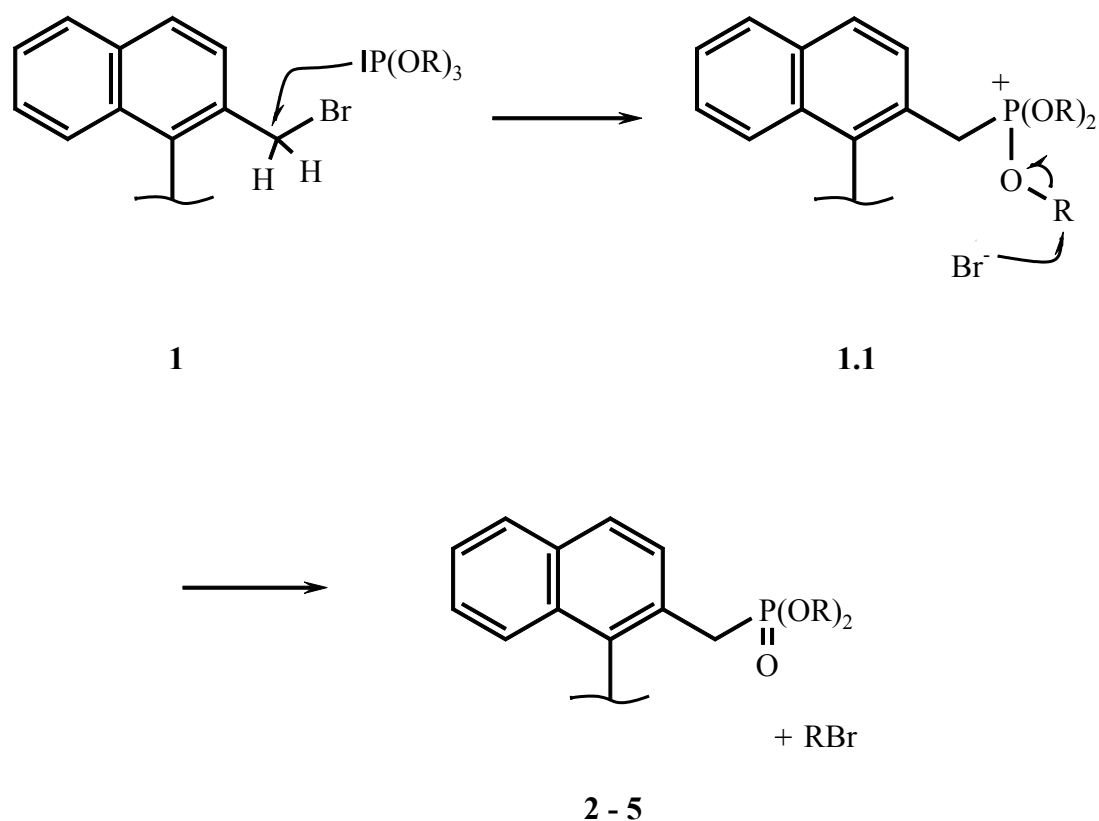


R = iso-Pr (2), Me (3), Et (4), n-Bu (5)

Schema 17 Darstellung der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-*alkyl*-methylphosphonate) **2 - 5**

Nach Umkristallisation des festen Rückstandes aus Dichlormethan/Ether bei Raumtemperatur konnten luftbeständige, farblose Kristalle von **2** und **3** isoliert werden, die in chlorierten Lösungsmitteln (z.B. CH₂Cl₂, CHCl₃) und in Ethanol gut löslich waren. Die Produkte **4** und **5** dagegen fielen als Öle an und konnten nach einer Reihe von Umkristallisationsversuchen nicht in festem Zustand erhalten werden.

In dem nach Arbuzov verlaufenden Mechanismus greift das Trialkylphosphit nach einem S_N2-Schema nucleophil an der Methylengruppe von **1** an [168]. Das dabei entstehende Salz **1.1** spaltet in Gegenwart von Nucleophilen (Br⁻) bereitwillig den kationischen Alkylrest einer Alkoxygruppe in **1.1**, unter Bildung der P=O-Bindung in **2 - 5** als treibende Kraft der Reaktion, ab (Schema 18).



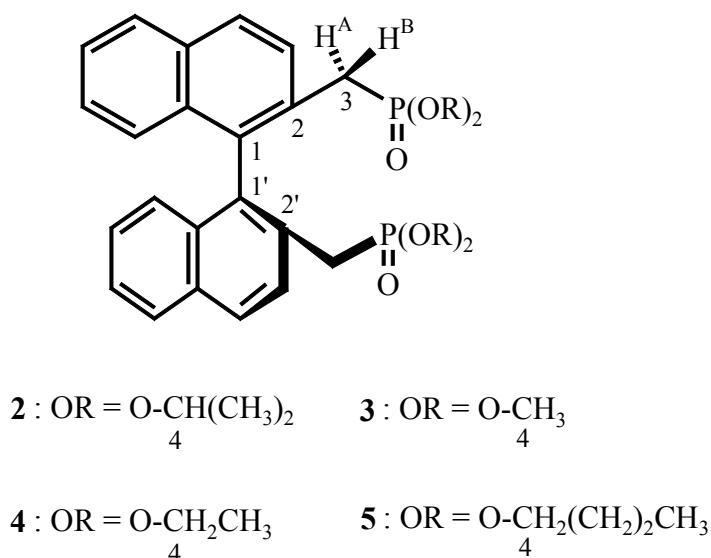
Schema 18 Reaktionsmechanismus nach Arbuzov bei der Darstellung der Phosphonate 2 – 5
(R = iso-Pr, Me, Et, n-Bu).

Tabelle 1 Reaktionstemperaturen, Ausbeuten und Schmelzpunkte- bzw. Zersetzungstemperaturen bei der Synthese der Phosphonate 2 – 5

	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Ausbeute [%]	99	95	88	75
Smp./Zers. [°C]	75	165	> 300	> 300
Reaktionstemperatur [°C]	120	100	110	120

Die einzelnen Reaktionstemperaturen nach Tabelle 1 wurden aufgrund unterschiedlicher Siedepunkte und Reaktivitäten der jeweiligen Phosphite $P(OR)_3$ variabel gewählt. Ausbeuteverluste, infolge von Verflüchtigung des Reagenzes aus dem Reaktionsgemisch bei zu hohen Temperaturen und Bildung unerwünschter Nebenprodukte, konnten somit weitestgehend vermieden werden. Die Nucleophilie der Phosphite hat hier einen direkten Einfluss auf die Reaktivität und spiegelt sich in den unterschiedlichen Ausbeuten wider (Tab. 1). Die Schmelzpunkte bzw. Zersetzungstemperaturen der Phosphonate 2 – 5 verhalten sich gemäß der van der Waals-Theorie und steigen mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrestes an.

Die Verbindungen 2 – 5 wurden sowohl durch Elementaranalyse als auch massenspektrometrisch (EI) und NMR-spektroskopisch (1H , ^{13}C , ^{31}P) charakterisiert. Schema 19 zeigt die zur Diskussion der NMR-Daten gewählte Numerierung der Kohlenstoffatome.



Schema 19

Die $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Daten aller Phosphonate 2 – 5 liegen in dem für Phosphinoxide zu erwartenden Bereich der Spektren ($\delta_p \approx 26 - 30$). Dabei ist der δ_p -Wert von 2 gegenüber denen von 3 – 5 um etwa 2 – 3 ppm hochfeldverschoben. Die relativ geringe Differenz ist

hauptsächlich auf die Abhängigkeit der δ_P -Werte vom O-P-O-Bindungswinkel zurückzuführen, wie sie in besonderem Maße bei Phosphateestern beobachtet wurde [169, 170].

In den ^1H -NMR-Spektren sämtlicher atropisomerer Binaphthyl-Verbindungen werden diastereotope Protonen beobachtet. Besonders ausgeprägt ist die Diastereotopie bei den geminalen Protonen der Methylen-Brücken zwischen den beiden Phosphorgruppen und den Naphthylhälften des Binaphthyl-Gerüsts. Die chemischen Verschiebungen der 4 diastereotopen Protonen in **2** – **5** liegen im Bereich von 2.62 – 4.51 ppm (Tab. 2). Analog zu den δ_P -Werten hebt sich der δ_H -Wert des komplexen Multipletts ($\delta_H = 4.4 - 4.51$) der diastereotopen Protonen in **2** (R = iso-propyl) von den δ_H -Werten der n-alkyl-substituierten Phosphonate **3** – **5** ($\delta_H = 2.62 - 3.05$) geringfügig ab. Die 2J -Werte für die Kopplung der geminalen Protonen liegen zwischen $^2J(\text{H}^A\text{H}^B) = 10.5$ Hz und 15.4 Hz (Tab. 2) [171].

Tabelle 2 ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-Daten^{a)} für die Phosphonate **2** – **5**

Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]							
	δ_P	$\delta_H(\text{H}^{A/B})$	$^2J(\text{H}^A\text{H}^B)$	$\delta_C(\text{C}3)$	$^1J(\text{PC}^3)$	$\delta_C(\text{C}4)$	$^2J(\text{PC}^4)$
2	25.9	4.4 - 4.5 (m_c)	-	32.1 (d)	142	70.3 (t)	6
3	29.9	2.9 (dd)	10.5	29.8 (d)	140	52.4 (d)	6.8
4	29.9	2.6 - 2.9 (m_c)	-	-	-	-	-
5	28.2	2.7 - 3.1 (m_c)	15.4	30.6 (d)	140	65.5 (d)	6.6

a) CDCl_3 als Lösungsmitteln mit 85%iger H_3PO_4 als externem Standard, $\delta_P = 0$; s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett

Für die aromatischen Protonen wurden einheitlich Multipletts bei $\delta_H = 6.82 - 7.97$ beobachtet.

Vergleichbare Signalsätze und Kopplungskonstanten zeigen sich auch bei der näheren Betrachtung der ^{13}C -NMR-Spektren von **3** – **5**. Die δ_C -Werte (29.8 – 32.07) und $^1J(\text{PC})$ -Werte (140 – 142 Hz) für den Methylen-Kohlenstoffatom C-3 (s. Schema 19) in **2** – **5** weichen kaum voneinander ab (Tab. 2). Ähnlich verhält es sich bei den δ_C - bzw. $^2J(\text{PC})$ -

Werten für die sauerstoffverbrückten Kohlenstoffatome C-4 (s. Schema 19) im Alkoxyrest. Hier variieren die Werte zwischen $\delta_C = 52.37 - 70.29$ stärker, während sich die Kopplungskonstanten mit $^2J(PC) \approx 6 - 6.8$ Hz in einem begrenztem Bereich bewegen.

2.3 Röntgenstrukturanalyse der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis((di-*isopropyl/methyl*)-methylphosphonate) 2 und 3

2.3.1 Röntgenstrukturanalyse von 2

Zur Analyse geeignete Einkristalle wurden vom Phosphonat 2 in einem Lösungsmittelgemisch aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ in Form farbloser Prismen erhalten. Die Verbindung kristallisierte in der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 19 ist die Struktur von 2 dargestellt. Die ausführlichen Kristallkoordinaten, Bindungslängen und –winkel sind im Anhang aufgeführt; Tabelle 3 enthält einige ausgewählte Strukturdaten.

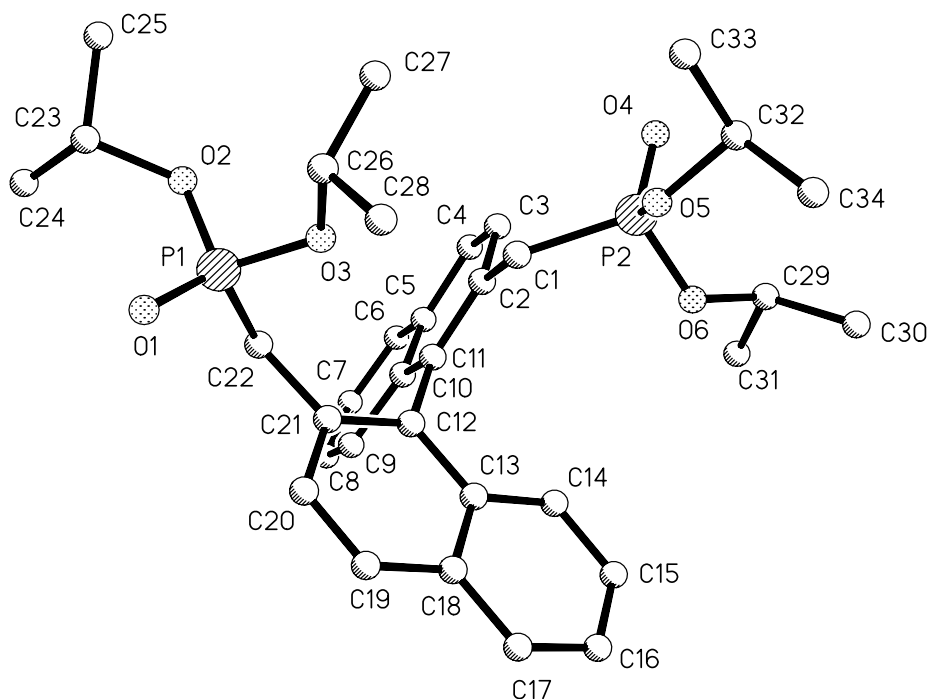


Abb. 19 Die Molekülstruktur von 2 im Kristall

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel, sowie Bindungslängen von **2**

Bindungswinkel (°)			
O(1)-P(1)-O(3)	115.18(14)	O(4)-P(2)-O(6)	113.92(16)
O(1)-P(1)-O(2)	113.99(16)	O(4)-P(2)-O(5)	114.23(14)
O(3)-P(1)-O(2)	104.41(14)	O(6)-P(2)-O(5)	106.48(16)
O(1)-P(1)-C(22)	116.68(16)	O(4)-P(2)-C(1)	117.04(15)
O(3)-P(1)-C(22)	101.48(16)	O(6)-P(2)-C(1)	103.55(16)
O(2)-P(1)-C(22)	103.37(15)	O(5)-P(2)-C(1)	100.04(16)
Torsionswinkel (°)			
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	176.9°		
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	180.0°		
C(12)-C(21)-C(22)-P(1)	124.0°		
C(20)-C(21)-C(22)-P(1)	58.5°		
C(3)-C(2)-C(1)-P(2)	47.1°		
P(2)-C(1)-C(2)-C(11)	135.7°		
Bindungslängen (pm)			
P(1)-O(1)	146.2(3)	P(2)-O(4)	146.2(2)
P(1)-O(3)	157.5(3)	P(2)-O(6)	155.7(3)
P(1)-O(2)	157.8(3)	P(2)-O(5)	157.0(2)
P(1)-C(22)	181.5(4)	P(2)-C(1)	178.7(4)
C(6)-C(7)	136.4(5)	C(7)-C(8)	140.2(5)
C(8)-C(9)	137.5(4)	C(9)-C(10)	142.3(5)

Die raumerfüllenden Isopropylgruppen in **2** bewirken aufgrund sterischer Spannungen eine Aufweitung des interplanaren Winkels zwischen den beiden Naphthyl-Hälften auf 91.5°. Die Torsionswinkel C(19)-C(20)-C(21)-C(22) und C(1)-C(2)-C(3)-C(4) betragen 176.9° bzw. 180° und bilden damit annähernd eine Ebene. Die beiden Molekülhälften zeigen unterschiedliche Konformationen der Ringsubstituenten. Aufgrund der engen Nachbarschaft der sperrigen Isopropylgruppen kommt es zur Verdrängung der Phosphoratome aus den Ebenen heraus („out-of-plane-displacement“), die durch den Torsionswinkel C(12)-C(21)-C(22)-P(1) 124.0° bzw. C(11)-C(2)-C(1)-P(2) 135.7° verdeutlicht wird (Tab.3).

Die Phosphoratome sind erwartungsgemäß tetraedrisch konfiguriert. An den größten Winkeln sind die jeweils doppeltgebundenen Sauerstoffatome O(1) und O(4) beteiligt, z.B. O(1)-P(1)-C(22) 116.68(16)° bzw. O(4)-P(2)-C(1) 117.04(15)°, da die π -Elektronen einen erhöhten Raumbedarf aufweisen. Die anderen Bindungswinkel an den Phosphoratomen sind kleiner als der Tetraederwinkel, z.B. O(3)-P(1)-C(22) 101.48(16)° bzw. O(5)-P(2)-

C(1) 100.04(16)° (Tab. 3). Die P=O-Doppelbindungen sind mit P(1)-O(1) 146.2(3) pm und P(2)-O(4) 146.2(2) pm annähernd identisch und stimmen gut mit der Standardbindungs­länge von 147 pm überein [172]. Die P-O-Einfachbindungen liegen dagegen im Bereich von 155.7(3) – 157.8(3) pm und sind leicht verkürzt im Vergleich mit dem Standardwert von 162 pm (Tab. 3).

Bei der Betrachtung der aromatischen Kerne fallen erwartungsgemäß die alternierenden C-C-Bindungs­längen auf, die nach dem von Erlenmeyer postulierten Modell ihre Ursache in den unterschiedlichen π -Bindungslokalisierungsenergien und der Inäquivalenz der α,β -(2/3 Doppelbindungscharakter) und β,β -Bindungen (1/3 Doppelbindungscharakter) haben (Tab. 3, vgl. auch 1.1.1, das *Naphthalin-System*) [98].

2.3.2 Röntgenstrukturanalyse von 3

Die Verbindung 3 kristallisierte in der Raumgruppe C2/c eines monoklinen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Einige der Bindungswinkel und Bindungs­längen in 3 (Abb. 20) sind in Tabelle 4 angegeben.

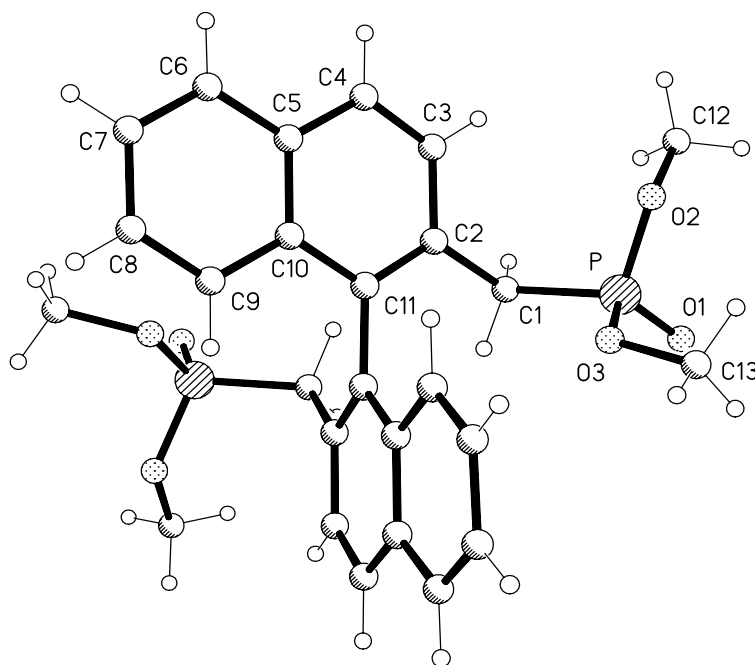


Abb. 20 Die Molekülstruktur von 3 im Kristall

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel, sowie Bindungslängen von **3**

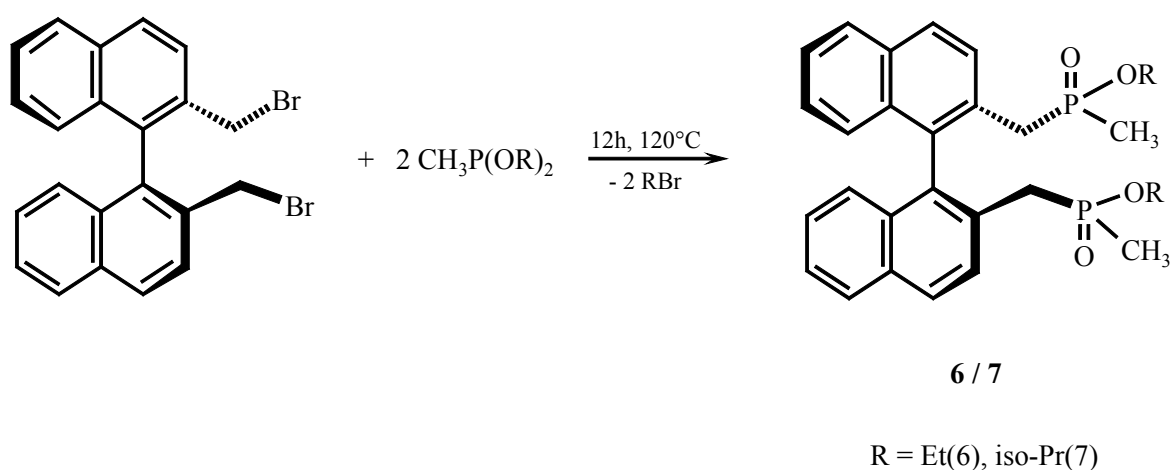
<u>Bindungswinkel (°)</u>			
O(1)-P-O(3)	115.99(10)	C(12)-O(2)-P	119.01(16)
O(1)-P-O(2)	114.39(9)	C(13)-O(3)-P	120.81(16)
O(3)-P-O(2)	101.72(9)	C(2)-C(1)-P	116.85(15)
O(1)-P-C(1)	112.90(10)		
O(3)-P-C(1)	103.33(9)		
O(2)-P-C(1)	107.25(10)		
<u>Torsionswinkel (°)</u>			
C4-C3-C2-C1	176.6°		
C10-C11-C2-C1	176.7°		
C11-C2-C1-P	103.4°		
C3-C2-C1-P	73.3°		
C2-C1-P-O1	182.2°		
<u>Bindungslängen (pm)</u>			
P-O(1)	146.85(17)		
P-O(3)	157.15(17)		
P-O(2)	157.57(17)		

Analog zu **2** ist auch in Verbindung **3** ein relativ großer interplanarer Winkel von 102.5° zwischen den beiden aromatischen Molekülhälften im Binaphthyl-Kern zu sehen (Abb. 20). Die beiden Phosphoratome sind tetraedrisch koordiniert. Das doppeltgebundene Sauerstoffatom O(1) ist wie bei Verbindung **2** aufgrund des erhöhten Raumbedarfs seiner π -Elektronen an den größten Bindungswinkeln am Phosphoratom beteiligt O(1)-P-O(3) 115.99(10)° und O(1)-P-O(2) 114.39(9)°. Entsprechend fallen die restlichen Bindungswinkel am Phosphor kleiner aus als der ideale Tetraederwinkel O(3)-P-O(2) 101.72(9)° und O(3)-P-C(1) 103.33(9)°. Während die Bindungswinkel an den einfach gebundenen Sauerstoffatomen O(2) und O(3) mit C(12)-O(2)-P 119.01(16)° und C(13)-O(3)-P 120.81(16)° nahezu trigonal-planare Anordnung aufweisen, fällt der Winkel C(2)-C(1)-P mit 116.85(15)° etwas kleiner aus. Dieser Winkel resultiert aus der Verdrängung des Phosphoratoms aus der Naphthyl-C(2)-C(1)-Ebene, ersichtlich aus den Torsionswinkeln C(4)-C(3)-C(2)-C(1) 176.6° bzw. C(10)-C(11)-C(2)-C(1) 176.7° und C(11)-C(2)-C(1)-P 103.4° bzw. C(3)-C(2)-C(1)-P 73.3°. Außerdem ist das Sauerstoffatom O(1) antiperiplanar zum Aromatenkohlenstoffatom C(2) angeordnet, C(2)-C(1)-P-O(1) 182.2°. Die P-O(1)-Doppelbindung mit 146.85(17) pm und die P-O(2)- und P-O(3)-

Einfachbindungen mit 157.15(17) pm und 157.57(17) pm liegen in dem für diese Bindungsarten zu erwartenden Bereichen [172].

2.4 Versuche zur Synthese der gemischt-substituierten 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis((*ethyl/isopropyl*-methyl)-methylphosphonite) 6 und 7

Wie bereits unter 2.2 beschrieben, erfolgte die Synthese der Phosphonate **2** – **5** durch die Umsetzung von 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl **1** in einer Arbuzov-Reaktion mit dem entsprechenden Tri-(*iso*)-*alkyl*phosphit $P(OR)_3$. Es war demnach zu erwarten, dass die vergleichbaren, gemischt-substituierten Phosphonite $RP(OR')_2$ und Phosphinite $R_2P(OR')$ ebenfalls identische Reaktionen unter Bildung von Phosphinoxiden eingehen können. [168]. Analog zur Darstellung der Phosphonate **2** – **5** wurden daher Diethylmethylphosphonit $MeP(OEt)_2$ und Diisopropylmethylphosphonit $MeP(iso-OPr)_2$ jeweils mit **1** nach Schema 20 umgesetzt.



Schema 20 Darstellung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Bis((*ethyl/isopropyl*-methyl)-methylphosphonit 6 und 7

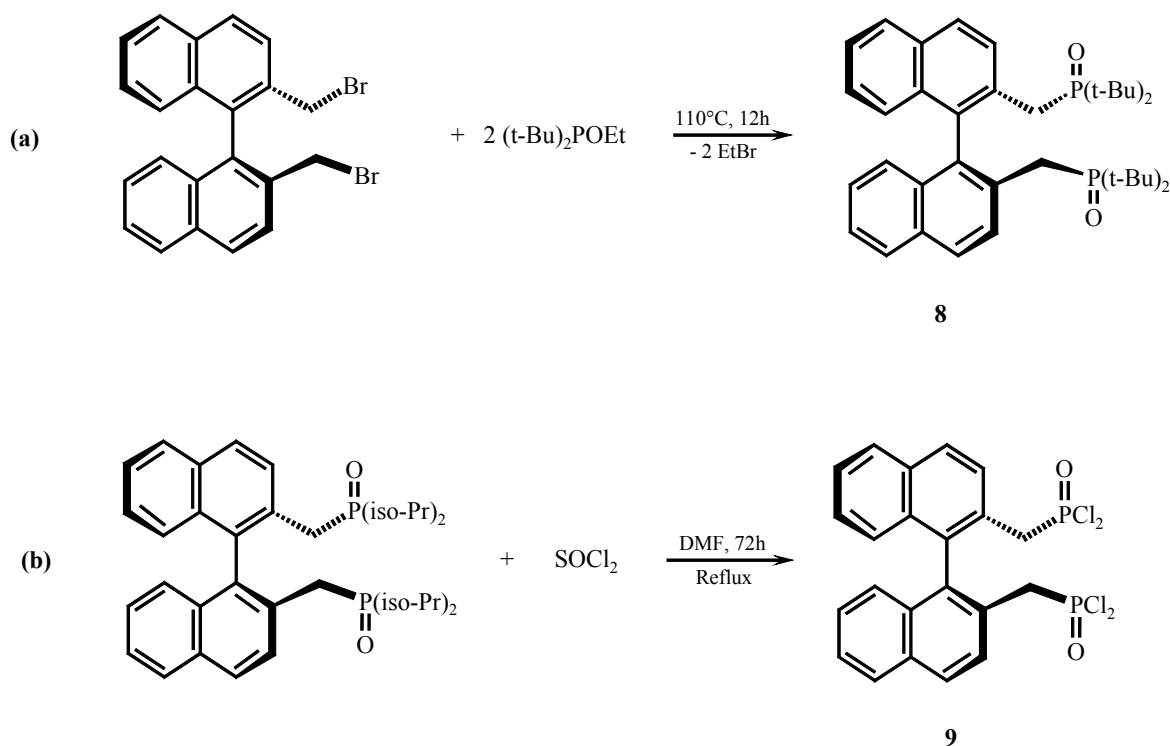
Die Phosphonate **6** und **7** konnten als Öle nach dem Entfernen flüchtiger Bestandteile im Hochvakuum bei 100°C in Rohausbeuten von 88% (**6**) und 95% (**7**) isoliert werden. Eine erfolgreiche Kristallisation war jedoch auch bei Anwendung verschiedener Lösungsmittelgemische in mehreren Ansätzen nicht möglich.

Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung von **6** und **7** ergab in beiden Fällen unsymmetrische „virtual-dublets“ bzw. zwei übereinander gelagerte Singulets im Spektrum mit je einem Maximumpeak bei $\delta_{\text{P}} = 52.0$ (**6**) und $\delta_{\text{P}} = 50.7$ (**7**). Die beobachteten δ_{P} -Werte stimmen mit den in der Literatur für vergleichbare Phosphinsäureester angegebenen Werten sehr gut überein [173]. Zur vollständigen Charakterisierung wurde zunächst eine säulenchromatographische Reinigung von **6** und **7** vorgenommen. Die anschließend aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektren blieben jedoch unverändert. Möglicherweise sind Nebenprodukte entstanden, die aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit ($\Delta \delta_{\text{P}} \approx 0.3$) mit **6** bzw. **7** chromatographisch nicht voneinander trennbar waren. Da die Verbindungen **6** und **7** zusätzlich zur axialen Chiralität auch prochirale bzw. chirale Zentren besitzen, erscheinen auch stereochemische Gründe wie die Bildung von Diastereomeren nicht abwegig. Die unsymmetrischen ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **6** und **7** zeigten teilweise Signalsätze, die aufgrund von Resonanzüberlagerung nicht zugeordnet werden konnten und bestätigen derartige Ansätze.

2.5 Versuche zur Synthese von 1,1'-Binaphthyl- 2,2'-bis((*di-t-butyl*)-methylphosphinoxid) **8** und –2,2'-bis(methylphosphonsäuredichlorid) **9**

Unter 2.4 wurden die nach dem Prinzip von Arbuzov verlaufenden Reaktionen von **1** mit Phosponiten des Typs $\text{RP}(\text{OR}')_2$ ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{Et}$, *iso*-Pr) beschrieben. Daneben sind jedoch auch Phosphinite vom Typ $\text{R}_2\text{POR}'$ in der Lage entsprechend diesem Mechanismus zu reagieren. Schema 21 zeigt die Darstellung des Di-*t*-butyl-methylphosphinoxids **8** durch Umsetzung von **1** mit Ethyl-di-*t*-butylphosphinit (a). In einem weiteren kleineren Ansatz wurde versucht, das Methylphosphonsäuredichlorid-Derivat **9** aus der Reaktion des

Phosphonats **2** mit überschüssigem Thionylchlorid SOCl_2 zu synthetisieren [166] ((b), Schema 21).



Schema 21 Darstellung der Phosphinoxide **8** ($\delta_{\text{P}} = 62.0$) und **9** ($\delta_{\text{P}} = 44.3$)

Ähnlich wie bei der Synthese von **6** und **7** lagen auch **8** und **9** als Öle vor, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten. Die in halogenierten Kohlenwasserstoffen gut löslichen Verbindungen **8** und **9** wurden schließlich ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Ergebnisse hierzu sind vergleichbar mit denen für **6** und **7**. Die δ_{P} -Werte liegen in dem für diese Verbindungsklassen zu erwartenden Bereich mit $\delta_{\text{P}} = 62.0$ und $\delta_{\text{P}} = 44.3$ [173]. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **8** wurden zusätzlich zwei weitere Signale gleicher Intensität bei 65.5 ppm und 66.6 ppm beobachtet. Der Versuch einer säulenchromatographischen Abtrennung dieser Nebenprodukte war ebenfalls nicht erfolgreich.

Eine weitere Aufarbeitung bzw. Reinigung und Charakterisierung der als verunreinigte Öle vorliegenden Verbindungen **6** – **9** wurde nicht vorgenommen. Bei einem größeren Ansatz

zu ihrer Synthese sind jedoch Abfangreaktionen und Folgereaktionen durchaus denkbar und sinnvoll. Derartige Umsetzungen, aus denen Rückschlüsse gezogen und wertvolle Informationen zu den Ausgangsverbindungen gewonnen werden können, wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

3. Synthese und Charakterisierung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dimethyl(alkyl/aryl)- Phosphhepinium-Bromiden

3.1 Einführung

Phosphoniumsalze repräsentieren ein umfangreiches Feld in der Organophosphorchemie. In der Synthesechemie kommen die Salze häufig für die Darstellung der Phosphonium-Ylide bei der Olefinsynthese zum Einsatz. Flammenhemmende Eigenschaften [174] sowie die Funktion als Pflanzenschutzmittel bzw. Insektizide [175] stehen nur für einen Teilbereich dieser vielseitig verwendbaren Verbindungsklasse.

Den cyclischen Vertretern, den sogenannten *Phosphhepinium*-Salzen, gilt in dieser Arbeit besondere Aufmerksamkeit. Die hier synthetisierten 7-gliedrigen Ringe **I** sind halbseitig eingerahmt vom 1,1'-Binaphthyl-Gerüst (Abb. 21). In der Literatur wird ausführlicher auch über die 5-gliedrige Variante **II** dieses Verbindungstyps berichtet [176, 177].

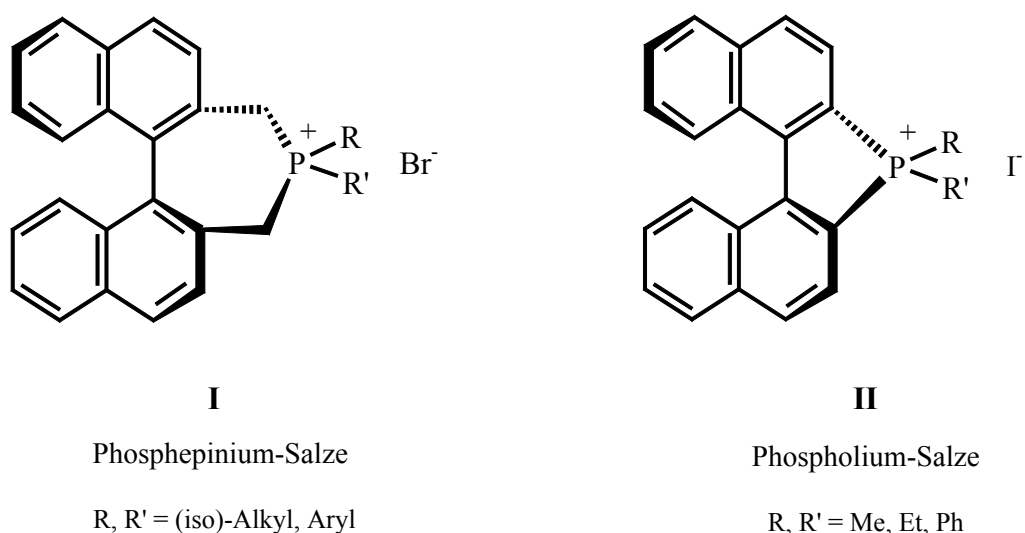
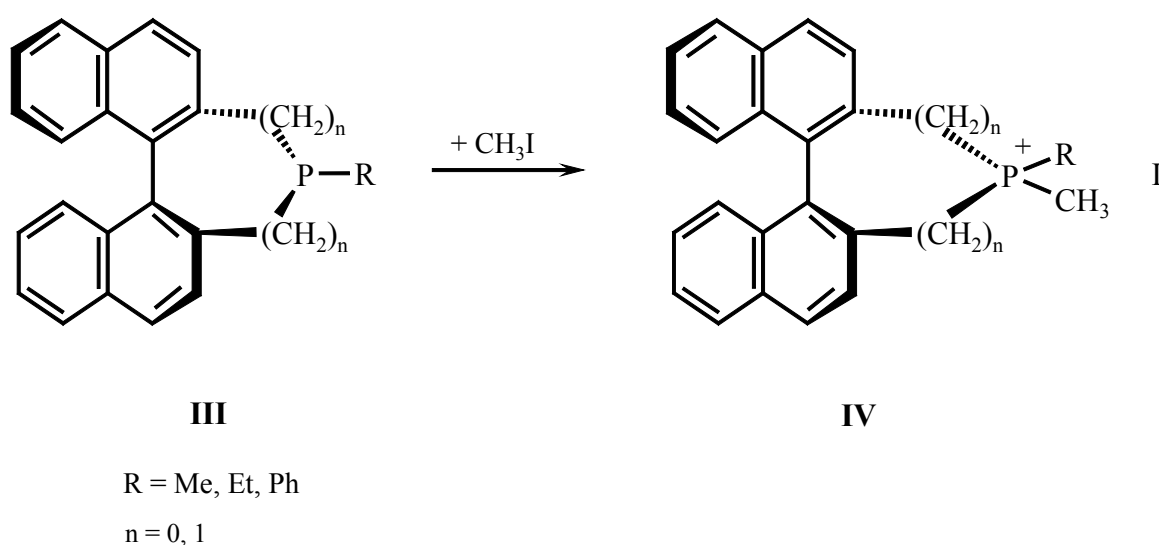


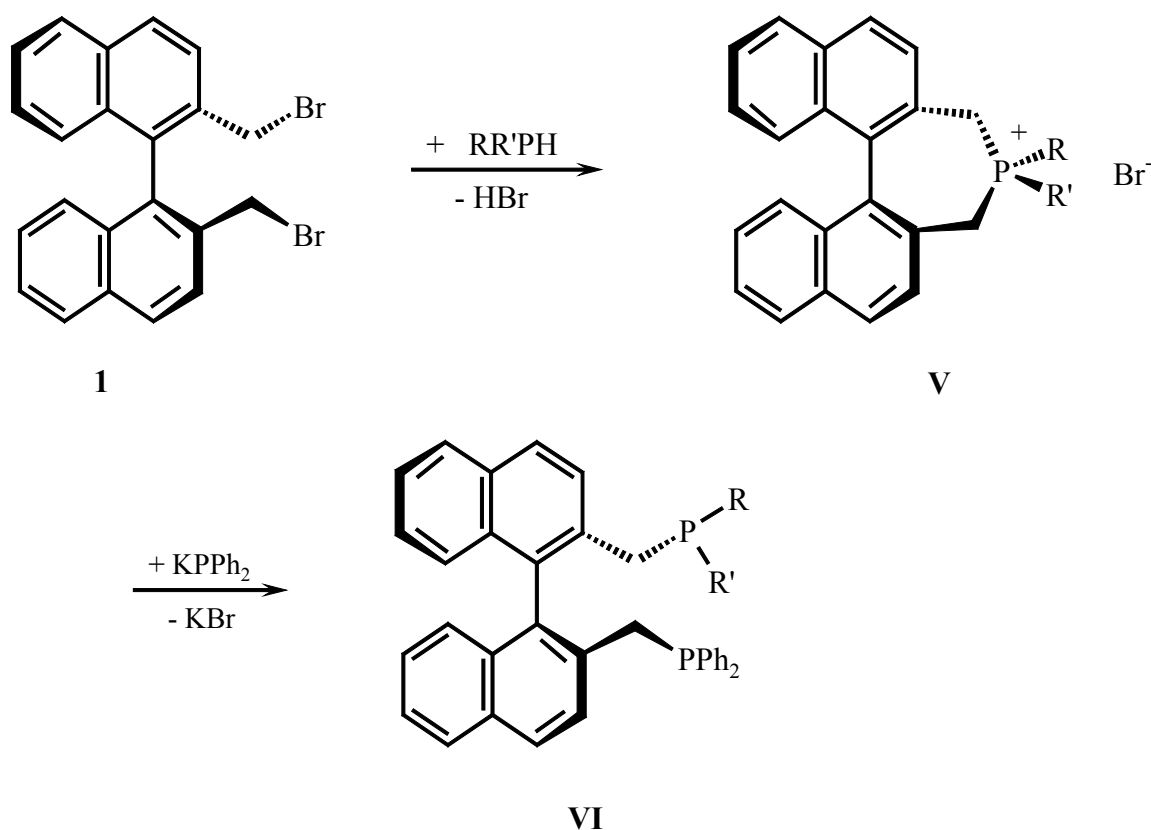
Abb. 21

Die Salze dienen hauptsächlich als synthetisch wertvolle und stabile Intermediate zur Darstellung interessanter, axial- und P-chiraler Ringöffnungs-Produkte wie Phosphine, Phosphinoxide und Ylide nach Wittig [177]. Nach Gladiali et al. sind sowohl die 5-gliedrigen als auch die 7-gliedrigen Phosphonium-Ringe **IV** ausgehend aus den entsprechenden Binaphthophospholen **III** [178] zugänglich (Schema 22).



Schema 22 Synthese 5- und 7-gliedriger Phosphonium-Salze **IV** aus Binaphthophospholen **III** nach Gladiali et al. [177]

Wie die bereits im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Phosphinoxide eignen sich auch die Phosphhepiniumsalze **I** (Abb. 21) als hervorragende, oxidations- und luftbeständige Speicher für die Synthese chiraler, zweizähliger Bisphosphine mit C_2 -Symmetrie als potentielle Liganden für hoch enantioselektive Katalysen. Ein geeigneter Syntheseweg hierfür verläuft in zwei Schritten aus 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-Binaphthyl **1** und den entsprechenden Di((iso)alkyl/aryl)phosphinen zur Darstellung analoger Phosphhepinium-Bromide **V**. Nach der anschließenden Ringöffnung durch Diphenylphosphid sollten Bisphosphine vom Typ **VI** darstellbar sein (Schema 23). Für NAPHOS wurde diese Methode bereits erfolgreich angewandt [152].

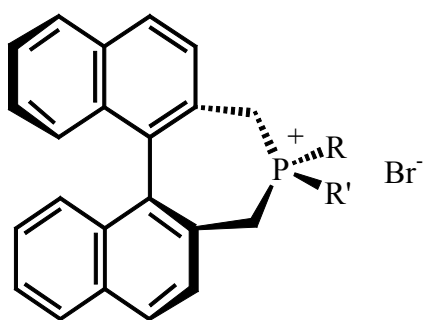


R, R' = (iso)alkyl, aryl

Schema 23

Die Kombination der vorliegenden chiralen Elemente (C_2 -Symmetrie und chirales Phosphoratom) in **VI** lässt ein hohes Maß an Stereoselektivität bei einem möglichen Einsatz als Ligand in asymmetrischen Umsetzungen erwarten [179].

Abbildung 22 zeigt eine Reihe neuer Phosphepinium-Bromide, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert (nach Schema 23), untersucht und ausführlich charakterisiert wurden.

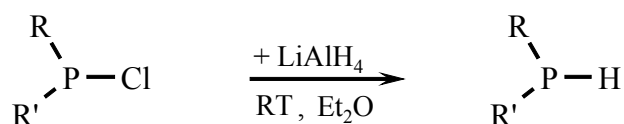


10 R, R' = Ph *	13 R = Ph, R' = Et
11 R, R' = t-Bu	14 R = iso-Pr, R' = t-Bu
12 R, R' = iso-Pr	15 R = iso-Pr, R' = Ph

Abb. 22 Nach Schema 23 synthetisierte Phosphepinium-Bromide; * **10** ist bekannt [152]

3.2 Synthese und Charakterisierung der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dimethyl(alkyl/aryl)-Phosphepinium-Bromide 10 – 15 [19]

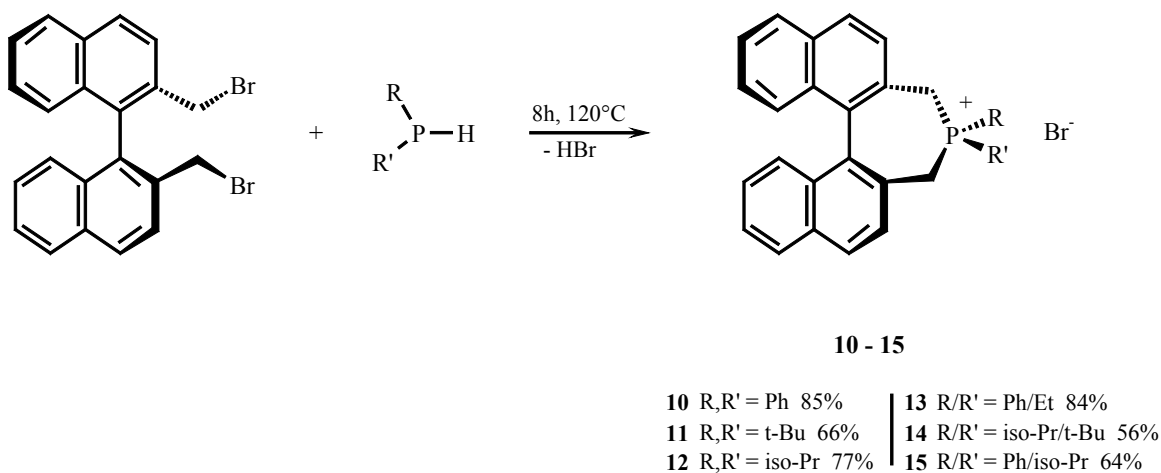
In der vorhergehenden Einführung unter 3.1 (Schema 23 und Abbildung 22) wurde der allgemein bekannte [152] und in diesem Abschnitt genauer zu beschreibende synthetische Zugang zu Phosphepinium-Bromiden bereits angeschnitten. Die hierzu benötigten, pyrophoren, sekundären Alkyl/Aryl-Phosphine waren aus den entsprechenden Chlorphosphinen [180] in mäßigen bis guten Ausbeuten, gemäß Schema 24 erhältlich [181].



R, R' = Et, iso-Pr, t-Bu, Ph

Schema 24

Hierbei wurde überschüssiges LiAlH_4 in Ether zu den verschiedenen Chlorphosphinen gegeben und die analogen Alkyl/Aryl-Phosphine nach wässriger Aufarbeitung unter vermindertem Druck destilliert. Die als Nucleophile fungierenden Phosphine wurden anschließend mit einer toluolischen Lösung von 2,2'-Bis(bromomethyl)-1,1'-binaphthyl **1** im nahezu äquimolarem Verhältnis umgesetzt (Schema 25). Nach 8h unter Rückfluß (120°C) konnten die farblosen Phosphepiniumsalze **10** – **15** aus der Reaktionslösung filtriert und nach Reinigung und Trocknung als reine, farblose und hochschmelzende ($> 300^\circ\text{C}$) Substanzen in Ausbeuten von 56 – 85% isoliert werden (Schema 25) [19].



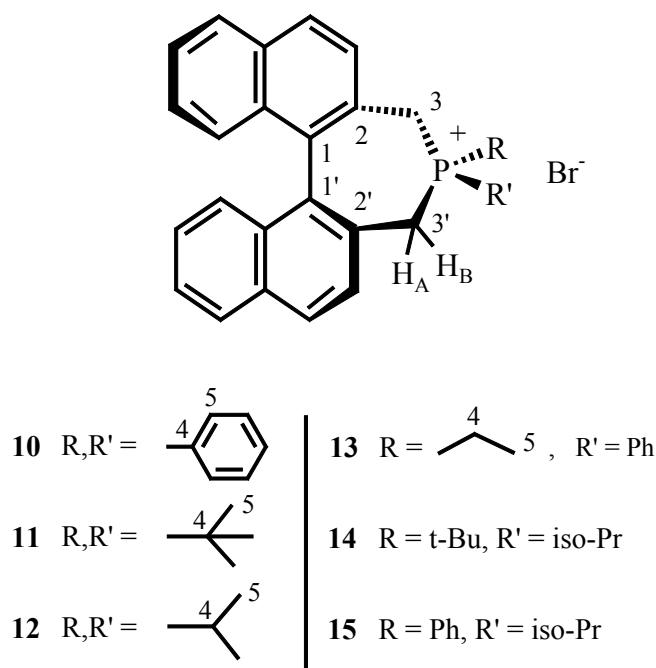
Schema 25 Zur Synthese von **11** – **13** s.a. [19]

Die energetisch begünstigte Cyclisierung als Folge nucleophiler Substitution an den beiden Methylengruppen des Binaphthylgerüsts wird zusätzlich durch die Bildung von HBr unterstützt.

Sämtliche Salze waren sehr gut löslich in polaren Lösungsmitteln, insbesondere in Methanol, Ethanol sowie Dimethylsulfoxid und Acetonitril. Aus Methanol bzw. Methanol/Ethanol-Gemischen bzw. durch Zusatz von Acetonitril konnten **10** – **15** umkristallisiert und geeignete Einkristalle nach langsamer Verdunstung des Lösungsmittels erhalten werden.

3.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchung von **10** – **15** [19]

Die Diskussion NMR-spektroskopischer Daten der Bromide **10** – **15** basieren auf der Numerierung der Kohlenstoffatome in Schema 26.



Schema 26

Die ^{31}P -chemischen Verschiebungen der Verbindungen **10** – **15** liegen in dem allgemein für Phosphonium-Salze zu erwartenden Bereich von $\delta_{\text{P}} = 42.5 - 75.3$ [182]. Generell bringt die Überführung der Phosphine in entsprechende Phosphonium-Salze eine Tieffeldverschiebung mit sich, die je nach Substituenten und Substitutionsgrad unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Während der Übergang von Ph_3P ($\delta_{\text{P}} = -5.6$) zu Ph_4P^+ ($\delta_{\text{P}} = 22.5$) eine Differenz von $\Delta\delta_{\text{P}} = 28.1$ aufweist, ist dies im Fall von Me_3P ($\delta_{\text{P}} = -63.3$) zu Me_4P^+ ($\delta_{\text{P}} = 25.3$) $\Delta\delta_{\text{P}} = 88.6$ bzw. bei $\text{n-Bu}_3\text{P}$ ($\delta_{\text{P}} = -32.3$) / $\text{n-Bu}_4\text{P}^+$ ($\delta_{\text{P}} = 33.8$) $\Delta\delta_{\text{P}} = 66.1$ [183]. Vergleichbare δ_{P} -Differenzen ($\Delta\delta_{\text{P}} = 80.5 - 97$) wurden auch bei der Umsetzung der hier dargestellten Alkyl/Aryl-Phosphine $\text{RR}'\text{PH}$ zu den Salzen **10** – **15** beobachtet (s. Tab. 5).

Tab. 5 δ_P -und $\Delta\delta_P$ -Werte der Alkyl/Aryl-Phosphine und der Salze **10** – **15**

	δ_P	$\Delta\delta_P$
Ph ₂ PH → 10		
-41.1 42.5		80.5
t-Bu ₂ PH → 11		
20.5 75.3		54.8
iso-Pr ₂ PH → 12		
19.4 67.3		47.9
PhEtPH → 13		
-43.5 53.5		97
Ph ⁱ PrPH → 15		
-25 58.3		83.3

Nach Tab. 5 sind die δ_P -Werte phenyl- und n-alkyl-substituierter Phosphine relativ zu denen iso-alkyl-substituierter Phosphine hochfeldverschoben (vgl. $\delta_P(\text{n-Bu}_2\text{PH}) = -60.5$ mit $\delta_P(\text{t-Bu}_2\text{PH}) = 20.5$) [184]. Ähnliches wird für die entsprechenden Salze beobachtet. Die δ_P -Werte der phenyl- bzw. n-alkyl-substituierten Salze **10**, **13** und **15** sind im Vergleich zu den Werten iso-alkyl-substituierter Bromide **11**, **12** und **14** ebenfalls hochfeldverschoben.

In den ¹H-NMR-Spektren von **10** – **15** ist jeweils das bereits unter 2.2 beschriebene ABX-Spinsystem höherer Ordnung aus nichtäquivalenten diastereotopen Methylenprotonen (an C-3 und C-3') und dem Phosphorkern wiederzufinden. Für die entsprechenden Protonen H_A und H_B an C-3 und C-3' (s. Schema 26) würde man für den Fall eines Spinsystems

1. Ordnung ein Multiplett mit 8 Linien (Dublett von Quartetts) erwarten, jedoch wurden aufgrund von Signalüberlagerungen und ungenügender Auflösung meist komplexe Multipletts mit 7 Linien beobachtet, aufgeteilt in einen AB- und einen X-Teil. Die Signale für diese Protonen wurden im Bereich von $\delta_H = 3.37 - 4.33$ gefunden und sind vergleichbar mit den entsprechenden Daten für die gleichen Protonen in den Verbindungen **2** – **5** (s. Tab.2, Abschnitt 2.2). Mit Hilfe der sogenannten *Regel von Shoolery* [185] können chemische Verschiebungen der Protonen von Methylengruppen mit zwei

Substituenten X und Y ebenfalls in guter Näherung abgeschätzt werden. Danach gilt die Gleichung $\delta = 0.23 + S_x + S_y$ für $X-CH_2-Y$, wobei S_x und S_y effektive Abschirmungskonstanten darstellen, die aus Tabellen für Substituenten-Inkrementen S zu entnehmen sind. Die Kopplungskonstanten für die geminalen Methylenprotonen der Salze **10** - **15** liegen bei $^2J(H_A H_B) = 15$ Hz [171, 186]. Bei der Bestimmung der J -Werte geminaler Kopplungen vom Typ $^2J(HP)$ wurde in der Literatur allgemein eine Dieder-Winkelabhängigkeit beschrieben (Abb. 23) [187].

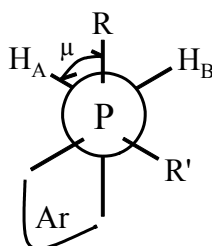


Abb. 23 Darstellung des Dieder-Winkels μ zwischen den Methylen-Protonen H_A bzw H_B und dem Rest R für die Salze **10** – **15**; Ar = 1,1'-Binaphthyl-2-methylen-Ring

Allgemein gelten für die Dieder-Winkel-Abhängigkeiten in Verbindungen des tetrakoordinierten Phosphors relativ große $^2J(PH)$ -Werte bei einem Winkel von $\mu = 0 - 60^\circ$ und kleine Werte bei $\mu = 120^\circ$ bis 180° [187].

Bei den isopropyl-substituierten Salzen **12**, **14** und **15** liegen zusätzlich noch diastereotope Methylgruppen vor, die sich NMR-spektroskopisch unterscheiden lassen. Beispielsweise wurde für **12** infolgedessen ein J -Wert von $^3J(H_A H_B) = 7.6$ Hz im A_3B -Teil des Spektrums für die vicinale Kopplung der Methylprotonen(A_3) mit dem Methinproton (B) der Isopropyl-Gruppe beobachtet (Abb. 24) [188]. Umgekehrt wurde für das Methin-Proton aufgrund der Kopplung sowohl mit Phosphor als auch mit den Methylprotonen ein komplexes Multipllett beobachtet (BXA_3 -Spinsystem).

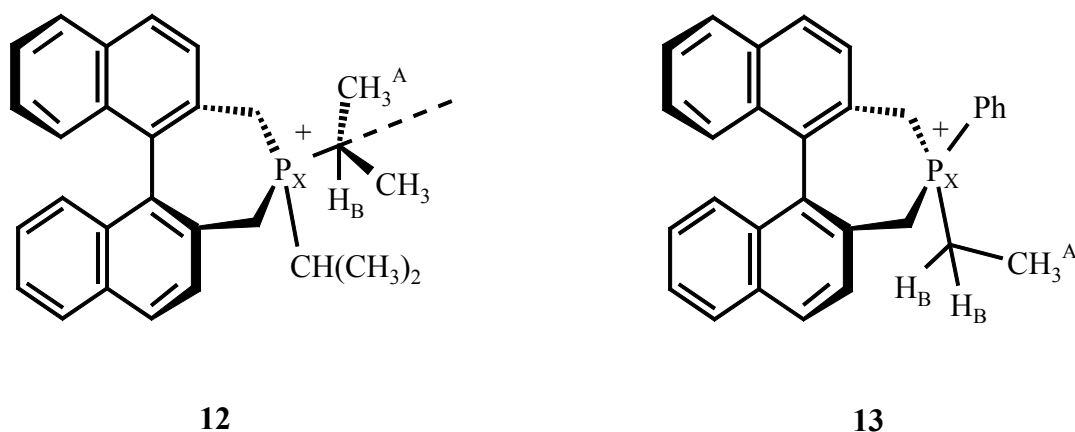


Abb. 24 Diastereotopie Methylgruppen mit einem A_3BX -Spinsystem in **12** und ein A_3B_2X -System in **13**

Ein weiteres interessantes Spinsystem mit einem A_3B_2X -Muster wurde für die P-Ethyl-Einheit im 1H -NMR-Spektrum von **13** gefunden. Das Spinsystem, aufgebaut aus den Methylprotonen, Methylenprotonen und dem Phosphorkern, zeigt u.a. ein komplexes Multipllett für die koppelnden Methylprotonen mit $^3J(HH) = 7.5$ Hz und ein weiteres für die Methylenprotonen.

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **10** – **15** zeigen vergleichbare Resonanzen (Dubletts) für die Methylen-Kohlenstoffatome C-3 und C-3' (s. Schema 26) im Bereich von $\delta_C = 20.88$ – 24.41 und den dazugehörigen Kopplungskonstanten $^1J(PC^{3/3'}) = 40$ – 48.7 Hz (Tab. 6).

Tab. 6 ^{13}C -NMR-Daten der Phosphepinium-Bromide **11** – **15**

Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten J [Hz]						
	$\delta_C(C3/3')$	$^1J(PC^{3/3'})$	$\delta_C(C4)$	$^1J(PC^4)$	$\delta_C(C5)$	$^2J(PC^5)$
11	20.88	40	35.49	30.9	26.99	-
12	21.69	44.3	21.37	38.4	16.16*	2.8*
13	24.41	48.7	14.87	44.2	5.48	5.3
14	-	-	33.66	31.9	16.63*	-
15	-	-	117.16	73.1	15.08*	-

a) $CDCl_3$ als Lösungsmitteln mit 85%iger H_3PO_4 als externer Standard, $\delta_P = 0$; * Mittelwerte für je zwei Dubletts

Die zum Phosphor α -ständigen Kohlenstoffatome C-4 zeigen je nach Substitutionsgrad unterschiedliche δ - und J -Werte. Während die $\delta_{\text{C}}(\text{C4})$ -Werte der quartären Kohlenstoffatome von **11** und **14** bei $\delta_{\text{C}} = 35.49$ bzw. 33.66 liegen, zeigt sich mit abnehmender Verzweigung an C-4 eine zunehmende Hochfeldverschiebung. Wie man aus Tab.6 entnehmen kann, beträgt der $\delta_{\text{C}}(\text{C4})$ -Wert für das tertiäre Methin-Kohlenstoffatom der Isopropyl-Gruppe vergleichsweise bereits nur noch $\delta_{\text{C}} = 21.37$ bzw. für das sekundäre Methylen-Kohlenstoffatom der Ethyl-Gruppe sogar nur $\delta_{\text{C}} = 14.87$. Ein analoger Trend macht sich ebenfalls bei den entsprechenden $^1J(\text{PC}^4)$ -Werten bemerkbar. Für die quartären Kohlenstoffatome der tert-Butyl-Gruppen sind die J -Werte mit 30.9 bzw. 31.9 Hz von ähnlicher Größe. Dagegen ist mit abnehmendem Substitutionsgrad vom quartären über tertiären zum sekundären Kohlenstoffatom eine nahezu lineare Zunahme der Kopplungskonstanten $^1J(\text{PC}^4) = 31.9(\text{quart.}) < 38.4(\text{tert.}) < 44.2(\text{sek.})$ Hz zu verzeichnen.

Als Folge der direkten Abhängigkeit sowohl der δ_{C} - als auch der $J(\text{PC})$ -Werte vom Substitutionsgrad der jeweils betrachteten Kohlenstoffatome zeichnet sich ein ähnlicher Trend auch für die C-5-Kohlenstoffatome ab (Tab. 6). Hier nehmen die $\delta_{\text{C}}(\text{C5})$ -Werte mit abnehmendem Substitutionsgrad des C-4 ebenfalls ab bzw. die $^2J(\text{PC}^5)$ -Werte in gleicher Richtung zu, z.B. $\delta_{\text{C}}(\text{C5}) = 26.99(\text{quart.}) > 16.16(\text{tert.}) > 5.48(\text{sek.})$ bzw. $^2J(\text{PC}^5) = 2.8(\text{tert.}) < 5.3(\text{sek.})$ Hz. Demzufolge scheint der Verzweigungsgrad (sek., tert. oder quart.) des C-4-Atoms auch unmittelbaren Einfluss auf die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten der *benachbarten* Gruppen (C-5) ausüben zu können.

Auffällig einheitlich präsentieren sich dagegen die $\delta_{\text{C}}(\text{C5})$ -Werte der diastereotopen Methyl-Kohlenstoffatome der Isopropyl-Gruppen ($\delta_{\text{C}} = 14.85 - 16.79$). Es wurden je zwei Dubletts für die inäquivalenten Methyl-(C5)-Kohlenstoffe in **12**, **14** und **15** aufgrund der Kopplung mit dem Phosphor beobachtet.

Die ^{13}C -Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome sind erwartungsgemäß bei weitaus tieferem Feld zu finden ($\delta_{\text{C}} = 117.16 - 134.68$).

3.2.2 Massenspektrometrische Untersuchung von **10** – **15**

Zur weiteren strukturellen Charakterisierung wurden **10** – **15** massenspektrometrisch untersucht. Für die hochschmelzenden Salze bietet sich F.A.B. (Fast Atom Bombardement)-Technik als geeignete Methode an. Die Vorteile der FAB-Methode sind seit ihrer Einführung im Jahre 1981 [189] hinlänglich bekannt und zeichnen sich durch eine weiche Ionisationsmethode und die Vermeidung drastischer Bedingungen aus (z.B. den Einsatz hoher Temperaturen zur Verdampfung der Probe [190]). Die Ionisierung der Moleküle bei Raumtemperatur ermöglicht eine vielseitige Anwendung der FAB-MS, die mitunter zur Charakterisierung thermisch instabiler, hochmolekularer (Bio)-Moleküle (Peptide, Vitamine etc.) dient. Tabelle 7 enthält einige massenspektrometrische Daten der Verbindungen **11** – **15**.

Tabelle 7 Massenspektrometrische Daten der Phosphepinium-Bromide **11** – **15**

Fragment	11 R=R' = t-Bu	12 R=R' = iso-Pr	13 R= Ph, R' = Et	14 R= t-Bu, R' = iso-Pr	15 [*] R= Ph, R' = iso-Pr
[M]⁺	-	397(100)	417(100)	411(100)	432(100)
[M-R]⁺	353 ^a (4)	355(3)	-	353(7)	389(14)
[M-R,R']⁺	338 ^b (7)	311(5)	-	311(3)	-
[M-PRR']⁺	279(6)	-	279(6)	-	279(8)
[M-(CH₂)₂PRR]⁺	-	252(5)	-	252(2)	265 ^c (4) 252(1)

a) [M - t-Bu, - CH₃]⁺

b) [M - t-Bu, - 2CH₃]⁺

c) [M - PPh, iso-Pr, - CH₂]⁺

* EI-MS

Die Molekülionen [M]⁺ wurden für die Verbindungen **12** – **15** gleichzeitig als Basispeak beobachtet. Die schrittweise Fragmentierung des Molekülions führt hauptsächlich zu Abspaltungen von (Iso)-Alkyl-Gruppen (Methyl, Ethyl, tert-Butyl, iso-Propyl) bzw. Phenyl

infolge von C-C- und P-C- Bindungsspaltungen bis hin zum Binaphthyl-Fragment. Neben dem Molekülion $[M]^+$ traten die Fragmente $[M-R]^+$ für **11** - **15** mit relativen Intensitäten von 4 – 14% noch am häufigsten auf. Die restlichen Fragmente besitzen miteinander vergleichbare geringe Intensitäten von 1 – 8%.

3.3 Röntgenstrukturanalysen von **10** – **13** und **15**

3.3.1 Röntgenstrukturanalyse von **10**

Analysegeeignete Einkristalle von **10** wurden als farblose Nadeln erhalten, die in der Raumgruppe $Pbca$ des orthorhombischen Kristallsystems mit 8 Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisierten. Abbildung 25 zeigt die Struktur von **10** und Tabelle 8 enthält einige ausgewählte Strukturdaten.

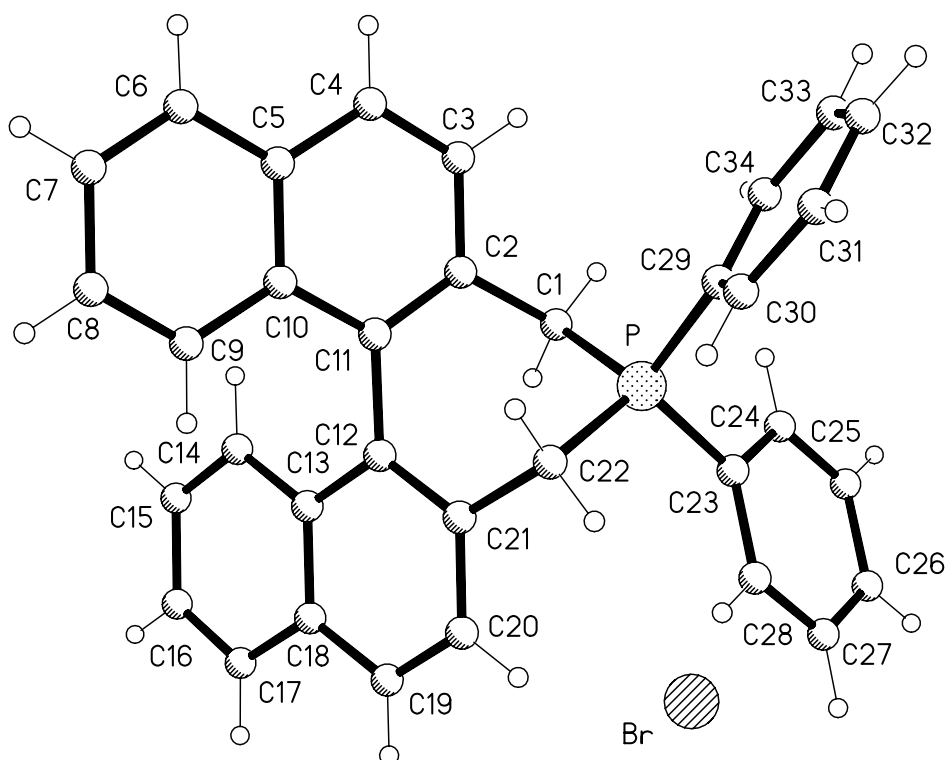


Abb. 25 Die ionische Struktur von **10** im Kristall

Tabelle 8 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie Bindungslängen von **10**

<u>Torsionswinkel (°)</u>		<u>Bindungswinkel (°)</u>	
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	65.7	C(23)-P-C(22)	113.32(8)
C(2)-C(11)-C(12)-C(21)	62.5	C(22)-P-C(1)	106.29(7)
C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	-179.1	C(29)-P-C(23)	109.67(7)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	-179.0	C(2)-C(1)-P	109.39(11)
C(3)-C(2)-C(1)-P	103.3	C(21)-C(22)-P	111.01(11)
C(20)-C(21)-C(22)-P	108.7		
C(2)-C(1)-P-C(23)	166.9	<u>Bindungslängen (pm)</u>	
C(2)-C(1)-P-C(29)	-73.1	P-C(29)	179.25(16)
C(21)-C(22)-P-C(29)	160.1	P-C(23)	179.31(16)
C(21)-C(22)-P-C(23)	-77.6		

Im Vergleich zu der relativ freien Drehbarkeit der 1,1'-Bindung zwischen den beiden Naphthyl-Hälften bei den acyclischen Bisphosphonaten **2** und **3** (s. Abschnitt 2.3) erlaubt der Ringschluss bei den Phosphepinium-Salzen nur eine eingeschränkte Aufweitung des interplanaren Winkels entlang der C1/C1'-Achse. Die raumerfüllenden Phenyl-Substituenten in **10** verstärken die Aufweitung des interplanaren Winkels auf 65.7° (C10-C11-C12-C13) zusätzlich. Die diastereotopen Methylengruppen zeigen in exakt entgegengesetzte Richtungen und liegen weitestgehend in den jeweiligen Naphthyl-Ebenen. Die entsprechenden Torsionswinkel C4-C3-C2-C1 und C19-C20-C21-C22 betragen -179.1° bzw. -179.0° (Tab. 8). Bei den acyclischen Systemen wie **2** und **3** liegen die Methylengruppen ebenfalls annähernd in den Ebenen der beiden Naphthylhälften (176.9° bzw. 180°). Die symmetrische Anordnung des siebengliedrigen Rings P-C1-C2-C11-C12-C21-C22 spiegeln auch die Torsionswinkel C3-C2-C1-P und C20-C21-C22-P mit 103.3° bzw. 108.7° wider. Sterische Spannungen werden auch zwischen den beiden Phenyl-Gruppen bei Betrachtung der Winkel C2-C1-P-C23 bzw. C2-C1-P-C29 und C21-C22-P-C29 bzw. C21-C22-P-C23 (s. Tab 8) deutlich.

Für das Phosphoratom ist eine annähernd tetraedrische Konfiguration erkennbar. Der größte Bindungswinkel beträgt hier C23-P-C22 113.32(8)° und der kleinste C22-P-C1 106.29(7)°, wodurch eine geringfügige Abweichung vom idealen Tetraederwinkel entsteht. Die endocyclischen Winkel C2-C1-P bzw. C(21)-C(22)-P mit 109.39(11)° bzw. 111.01(11)° sprechen ebenfalls für die Symmetrie des Siebenrings. Die P-C(Phenyl)-

Bindungslängen P-C29 179.25(16) pm und P-C23 179.31(16) pm sind nahezu identisch und stimmen relativ gut mit den Standardbindungslängen überein [172].

Die Verwendung von Methanol als Lösungsmittel zur Kristallisation von **10** führt zur Ausbildung sowohl kurzer, nicht-klassischer C-H...Br als auch klassischer, symmetrischer O-H...O- und unsymmetrischer O-H...Br-Wasserstoff-Brückenbindungen (Tab. 9).

Tabelle 9 Nicht-klassische und klassische Wasserstoff-Brückenbindungen in **10**

D-H...A	d(D-H)(pm)	d(H...A)(pm)	d(D...A)(pm)	<(DHA)(°)
O(98)-H(98)...O(99)	84	195	276.7(3)	165.1
O(99)-H(99)...Br	84	240	323.47(16)	170.2
C(28)-H(28)...Br	95	306	395.45(17)	158.1
C(34)-H(34)...Br#1	95	289	383.47(17)	175.4

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: #1 -x+1,y+1/2,-z+1/2

Anhand der gefundenen Abstände für O-H...O- und O-H...Br-Wechselwirkungen und der dazugehörigen Winkel <(DHA) (s. Tab. 9) ist eine leicht gewinkelte Anordnung insbesondere bei O-H...O zu erkennen [191]. Einer linearen Geometrie kommt die Wechselwirkung C(34)-H(34)...Br#1 mit <(DHA) = 175.4° und d(D...A) = 383.47(17) pm noch am nächsten, der kleinste Winkel ist dagegen C(28)-H(28)...Br mit <(DHA) = 158.1° bzw. d(D...A) = 395.45(17) pm mit dem größten gefundenen Abstand d(H...A) von 306 pm.

3.3.2 Röntgenstrukturanalysen von **11** und **12**

Die Strukturdiskussion der tert-Butyl- bzw. Isopropyl-substituierten Verbindungen **11** und **12** lässt sich aufgrund ihres ähnlichen Aufbaus gut zusammenfassen. Die Bromide **11** und **12** kristallisierten in der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **11** und **12** im Kristall zeigen die Abbildungen 26 und 27. In Tabelle 10 sind die für die Diskussion relevanten Strukturdaten vergleichend dargestellt.

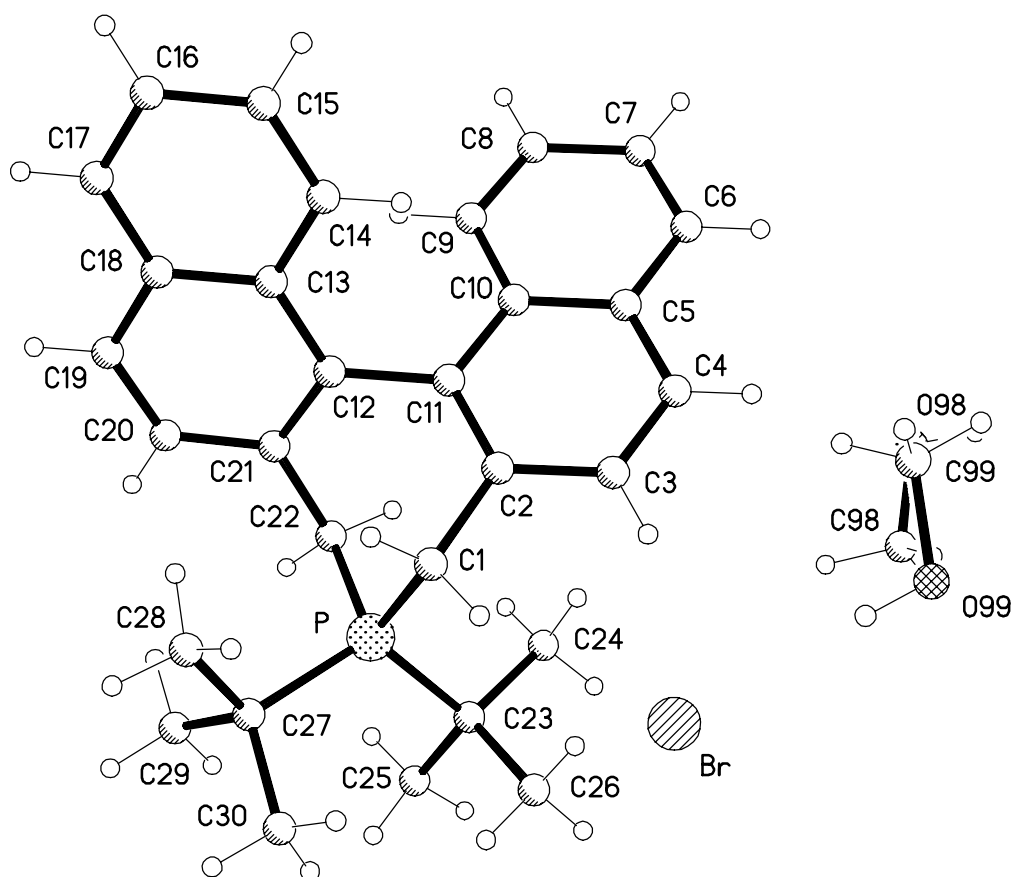
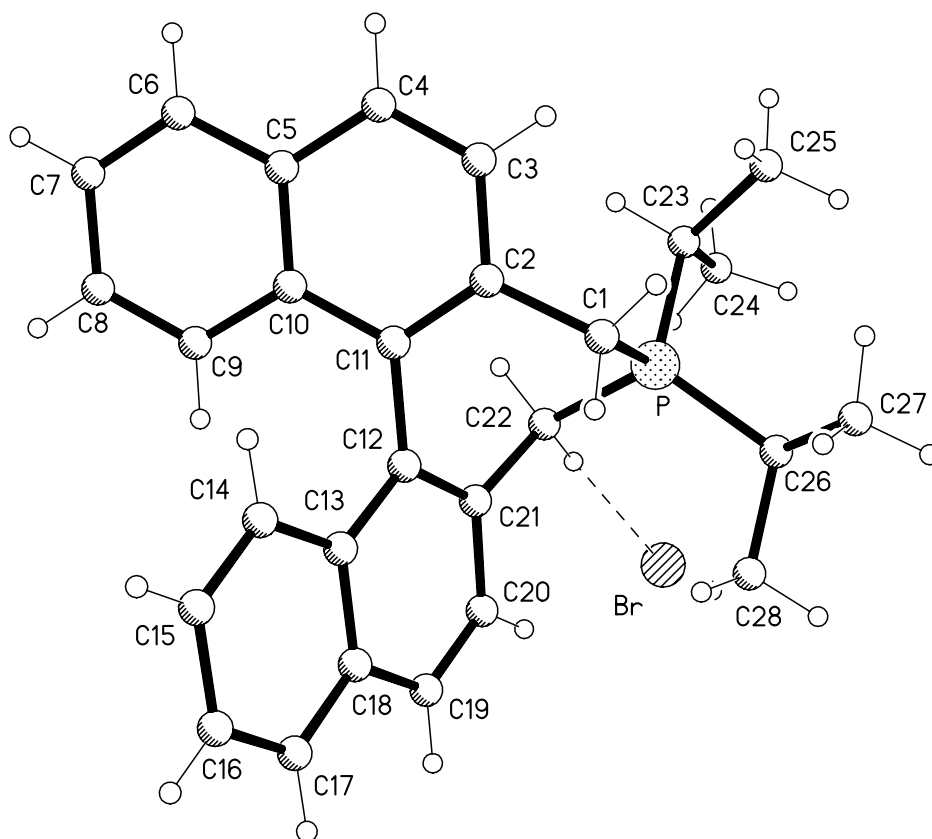


Abb. 26 Die ionische Struktur von **11** · 2 CH₃OH im Kristall

Abb. 27 Die ionische Struktur von **12** · 2CH₃OH im KristallTabelle 10 Ausgewählte Torsionswinkel von **11** und **12**

Nr.	<u>Torsionswinkel</u>			
	(a) interplanarer Winkel	(b) C4-C3-C2-C1 C19-C20-C21-C22	(c) C3-C2-C1-P C20-C21-C22-P	(d) C2-C1-P-CX/Y C21-C22-P-CX/Y
11	65.8	178.7 -179.1	-111.1 -107.9	75.7/-157.2 -163.6/70.8
12	64.2	177.6 175.2	-102.3 -110.3	67.0/-169.9 -155.0/81.9

11 : CX = C23, CY = C27; **12** : CX = C23, CY = C26

Die eingeschränkte Beweglichkeit des Binaphthyl-Kerns entlang der C-C-Verknüpfung der beiden Naphthyl-Ringe durch Bildung eines kondensierten, siebengliedrigen Ringes wurde bereits für **10** festgestellt. Auch im Fall von **11** und **12** ist lediglich eine vergleichsweise mäßige Aufweitung des interplanaren Winkels (α) (Tab.10), z.B. C(10)-C(11)-C(12)-C(13) in **11** von 65.8° bzw. in **12** von 64.2° zu beobachten (vgl. Abschnitt 2.3: **2**: 91.5° , **3** : 102.5°).

In den Kationen von **11** und **12** zeigen die Methylengruppen im verdrehten, symmetrischen Siebenring in entgegengesetzte Richtungen, so dass diese sich in einer gedachten CX-P-CY-Ebene spiegeln (s. Abb. 26 und 27). Die Methylengruppen liegen jede für sich in den jeweils von beiden Naphthylhälften aufgebauten Ebenen, was durch die Torsionswinkel (β) C(4)-C(3)-C(2)-C(1) 178.7° und C(19)-C(20)-C(21)-C(22) 179.1° belegt wird (Tab. 10). Die Symmetrie des Siebenrings wird auch durch die miteinander vergleichbaren Torsionswinkel (γ) C(3)-C(2)-C(1)-P bzw. C(20)-C(21)-C(22)-P für **11** ($111.1^\circ/107.9^\circ$) bzw. **12** ($102.3^\circ/110.3^\circ$) demonstriert. Der unmittelbare sterische Einfluss der Substituenten auf den Siebenring in **11** und **12** zeigt sich im Vergleich der Torsionswinkel (δ) C(2)-C(1)-P-CX/Y bzw. C(21)-C(22)-P-CX/Y (Tab. 10). Das Ringsystem in **11** scheint durch den größeren Raumanspruch der tert-Butyl-Gruppen im Vergleich mit **12** starrer konstruiert zu sein; die miteinander vergleichbaren Torsionswinkel weichen bei **11** weniger ($75.7^\circ/70.8^\circ \Delta = 4.9^\circ$ bzw. $157.2^\circ/163.6^\circ \Delta = 6.4^\circ$), dagegen bei **12** stärker ($67.0^\circ/81.9^\circ \Delta = 14.9^\circ$ bzw. $155.0^\circ/169.9^\circ \Delta = 14.9^\circ$) voneinander ab.

Am jeweils tetraedrisch koordinierten Phosphoratom sind die größten Winkel einheitlich bei C(23)-P-C(27) $114.92(7)^\circ$ für **11** bzw. bei C(22)-P-C(26) $114.64(7)^\circ$ für **12**; die kleinsten Winkel liegen bei C(22)-P-C(1) $104.85(7)^\circ$ in **11** bzw. $105.12(6)^\circ$ in **12** und sind somit nahezu identisch. Tabelle 10 enthält einige ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen in **11** und **12**.

Tabelle 11 Ausgewählte Bindungswinkel (°) und Bindungslängen (pm) in **11** und **12**

<u>Bindungswinkel (°)</u>		
	11	12
C(22)-P-C(Y)	110.09(7)	114.49(7)
C(22)-P-C(1)	104.85(7)	105.12(6)
C(X)-P-C(Y)	114.92(7)	111.49(7)
C(1)-P-C(X/Y)	111.45(7)/107.98(7)	110.55(7)/109.21(7)
C(2)-C(1)-P	112.81(10)	109.21(7)
C(21)-C(22)-P	112.35(10)	113.10(7)
<u>Bindungslängen (pm)</u>		
P-C(X)	186.00(16)	181.47(15)
P-C(Y)	187.10(16)	182.42(16)

11 : C(X) = C(23), C(Y) = C(27); **12** : C(X) = C(23), C(Y) = C(26)

Dem idealen Tetraederwinkel kommen in **11** C(22)-P-C(27) 110.09(7)° und in **12** C1-P-C23/26 110.55(7)°/109.21(7)° relativ nah. Der vergleichsweise größere Raumbedarf der tert-Butyl-Substituenten relativ zu den Isopropyl-Gruppen wird beim Vergleich der Winkel CY-P-CX in **11** und **12** erkennbar. Im Fall der sperrigen tert-Butyl-Gruppen in **11** wurden 114.92(7)° gefunden, bei der Isopropyl-substituierten Verbindung **12** dagegen 111.49(7)°. Weiterhin scheint der Siebenring in **12**, verglichen mit dem in **11**, leicht verzerrt zu sein, da die miteinander vergleichbaren endocyclischen Winkel C(2)-C(1)-P und C(21)-C(22)-P in **12** eine voneinander geringfügige Abweichung mit 109.7(10)° und 113.10(10)° aufweisen. In **11** sind die gleichen Winkel mit 112.81(10)° bzw. 112.35(10)° dagegen relativ einheitlich (starres Ringsystem, vgl. Torsionswinkel (d)). Die beiden unterschiedlichen Substituenten am Phosphor in **11** und **12** wirken sich folglich ebenfalls auf die P-CX- bzw. P-CY-Bindungslängen aus (s. Tab. 11 und Abb. 26/27). Die Abstände zwischen dem Phosphor und den *quartären* Kohlenstoffatomen CX bzw. CY in **11** sind mit 186.00(16) pm und 187.10(16) pm größer als die analogen Abstände zwischen Phosphor und den *tertiären* Kohlenstoffatomen in **12** mit 181.47(16) pm und 182.42(16) pm.

Analog zu **10** (3.3.1) wurden auch in den Kristallpackungen der Kristalle von **11** und **12** nicht-klassische C-H...Br-, C-H...O- und klassische O-H...Br-Wasserstoff-Brückenbindungen beobachtet (Tab.12).

Tabelle 12 Nicht-klassische und klassische Wasserstoff-Brückenbindungen in **11** und **12**.

D-H...A	d(D-H)(pm)	d(H...A)(pm)	d(D...A)(pm)	<(DHA)(°)
<u>11</u>				
O(99)-H(99)...Br#1	84	248	331.88(16)	176.8
O(98)-H(98)...Br#2	84	251	326.79(17)	151.3
C(22)-H(22A)...O(99)	99	267	345.3(2)	135.8
C(4)-H(4)...O(98)#4	95	260	339.9(4)	141.7
<u>12</u>				
C(22)-H(22B)...Br	99	268	366.35(14)	173.0
C(3)-H(3)...Br#1	95	295	380.04(16)	149.2

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 x,y+1,z #2 x-1,y+1,z #3 x+1,y,z #4 x,y-1,z für **11** und #1 x,y+1,z #2 -x+2,-y,-z für **12**

In **11** treten O-H...Br- und C-H...O-Wechselwirkungen auf. Dabei fallen größere Winkelunterschiede bei den Brücken O(99)-H(99)...Br#1 mit $\angle(\text{DHA}) = 176.8^\circ$ in nahezu linearer Anordnung und O(98)-H(98)...Br#2 mit $\angle(\text{DHA}) = 151.3^\circ$ als gewinkelte Brückenbindung auf. Der kleinste Winkel mit $\angle(\text{DHA}) = 135.8^\circ$ wurde für die Brücke C(22)-H(22A)...O(99) in **11** gefunden (Tab. 12). In der Analyse der Struktur von **12** sind ausschließlich C-H...Br-Wasserstoff-Brückenbindungen beschrieben (Tab. 12). Mit einem maximalen Winkel von $\angle(\text{DHA}) = 173.0^\circ$ der C(22)-H(22B)...Br-Brücke wird eine ideal lineare Geometrie näherungsweise erreicht. Von diesem weicht der Winkel $\angle(\text{DHA}) = 149.2^\circ$ der vergleichbaren Wechselwirkung C(3)-H(3)...Br#1 erheblich ab.

3.3.3 Röntgenstrukturanalyse von **13** und **15**

Analog zu **11** und **12** können die Strukturen der Phenyl-(Iso)-Alkyl-substituierten Verbindungen **13** und **15** miteinander verglichen werden. Die Salze kristallisieren *beide* in der Raumgruppe $P2_1/c$ des monoklinen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die folgenden Abbildungen 28 und 29 zeigen die Molekülstrukturen von **13** und **15**, Tabelle 13 die dazugehörigen Torsionswinkel.

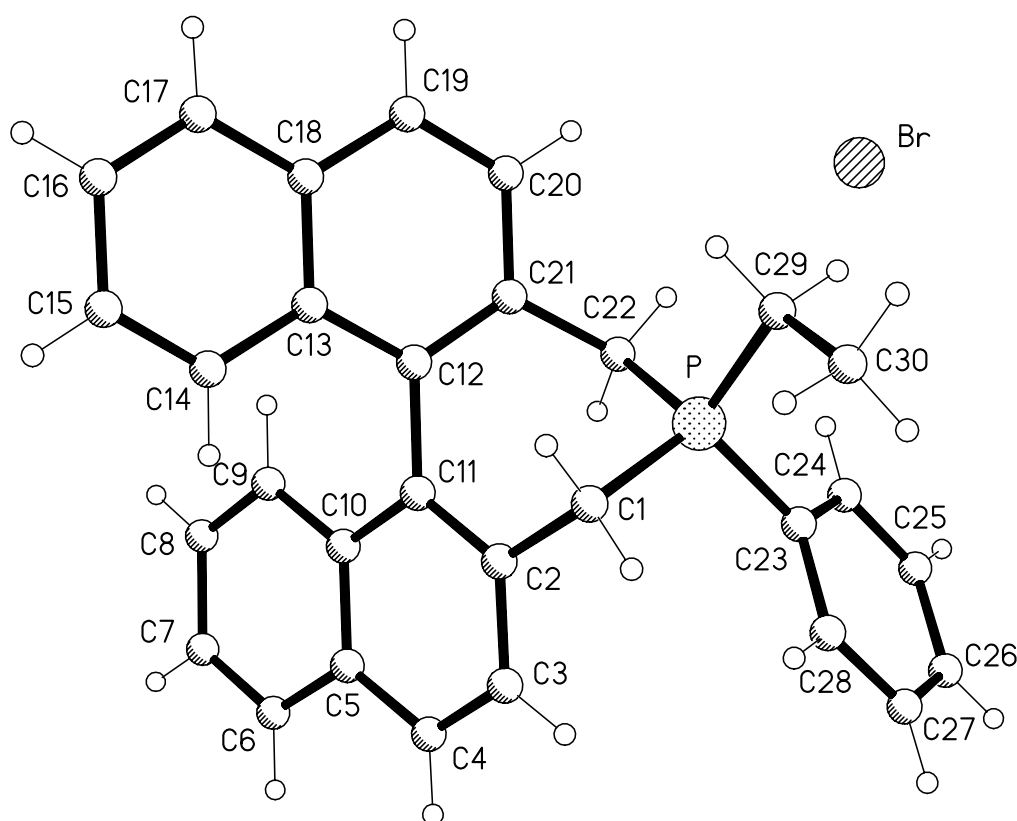


Abb. 28 Die ionische Struktur von **13** im Kristall

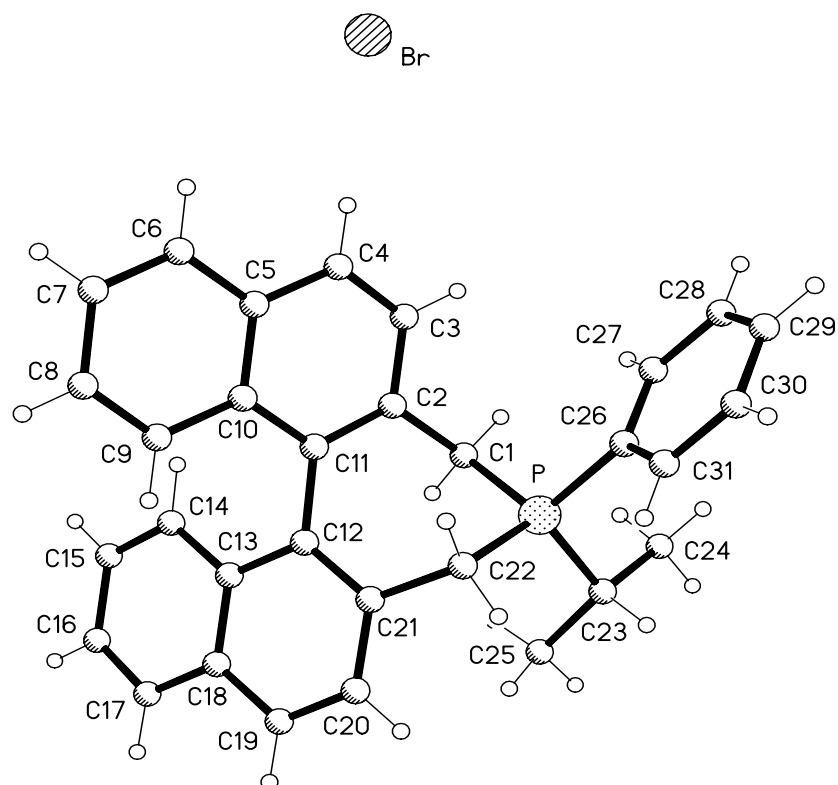


Abb. 29 Die ionische Struktur von **15** im Kristall

Tabelle 13 Ausgewählte Torsionswinkel von **13** und **15**

Nr.	Torsionswinkel (°)			
	(a) interplanarer Winkel	(b) C4-C3-C2-C1 C19-C20-C21-C22	(c) C3-C2-C1-P C20-C21-C22-P	(d) C2-C1-P-CX/Y C21-C22-P-CX/Y
13	64.5	179.2 -178.6	105.3 107.1	-76.6/160.4 163.1/-73.7
15	65.3	179.8 176.1	103.7 110.9	166.0/-73.3 -78.7/159.5

13: C(X) = C(23), C(Y) = C(29); **15**: C(X) = C(23), C(Y) = C(26)

Die für **13** und **15** gefundenen interplanaren Winkel liegen mit 64.5° und 65.3° im gleichen Bereich wie die für **10** – **12** (Tab. 13). Für die in den Naphthylebenen liegenden Methylengruppen wurde die gleiche Stereochemie beobachtet wie im Fall von **10** – **12** (vgl. (b) Tab.13 mit (b) Tab.10), so dass die Symmetrie auch im Gesamtgerüst der (Iso)alkyl-Phenyl-substituierten Verbindungen **13** und **15** ((c) Tab.13) erhalten bleibt. Im Gegensatz zu **11** und **12** jedoch unterscheiden sich **13** und **15** geringfügig bezüglich des Raumbedarfs ihrer Substituenten. Zu erkennen ist dies beim Vergleich der Winkel (d) (Tab.13) daran, dass für die Torsionswinkel in (d) C(2)-C(1)-P-C(X/Y) mit 76.6° bei **13** und 73.3° bei **15** lediglich ein Unterschied von $\Delta = 3.3^\circ$ und analog für (d) C(21)-C(22)-P-C(X/Y) von $\Delta = 5^\circ = 78.7^\circ - 73.7^\circ$ entsteht (vgl. **11** : $\Delta = 4.9^\circ/6.4$ mit **12** : $\Delta = 14.9$). Das Tetraedergerüst am Phosphoratom besitzt jeweils seine größten Winkel bei C(X)-P-C(Y) $111.9(10)^\circ$ in **13** und C(X)-P-C(22) $113.30(10)^\circ$ in **15**. Die kleinsten Winkel sind hier bei einheitlichen C(1)-P-C(22) 106.67° für **13** und $106.17(9)^\circ$ für **15** (Tab.14).

Tabelle 14 Ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$) und Bindungslängen (pm) in **13** und **15**

<u>Bindungswinkel ($^\circ$)</u>		
	13	15
C(22)-P-C(X)	108.82(10)	113.30(10)
C(22)-P-C(1)	106.67(9)	106.17(9)
C(X)-P-C(Y)	111.9(10)	109.7(9)
C(1)-P-C(X/Y)	110.38(10)/108.46(10)	109.58(9)/109.92(9)
C(2)-C(1)-P	110.27(14)	109.77(13)
C(21)-C(22)-P	109.85(14)	112.63(13)
<u>Bindungslängen (pm)</u>		
P-C(X)	178.9(2)	182.5(2)
P-C(Y)	179.9(2)	179.5(2)

13 : C(X) = C(23), C(Y) = C(29); **15** : C(X) = C(23), C(Y) = C(26)

Die Isopropyl-substituierte Verbindung **15** lässt mit einer Differenz der endocyclischen Winkel C(2)-C(1)-P $109.77(13)^\circ$ und C(21)-C(22)-P $112.63(13)^\circ$ von $\Delta = 2.86^\circ$, ähnlich wie bei dem ebenfalls Isopropyl-substituierten Salz **12**, auf eine leichte Verzerrung des Siebenrings in **15** relativ zu **13** ($\Delta = 0.42^\circ$) schließen (Tab.14). Nicht ohne Auswirkung bleibt auch der Einfluß der Substituenten in **13** und **15** auf die P-C(X)- und P-C(Y)-

Bindungslängen. Die P-C(Phenyl)-Bindungslängen stimmen mit 178.9(2) pm in **13** und 179.5(2) pm in **15** miteinander gut überein. Dagegen zeigt sich eine geringe Abweichung beim Vergleich der Abstände zwischen Phosphor und dem tertiären Kohlenstoffatom der Isopropyl-Gruppe in **15** (182.5(2) pm) und dem entsprechenden Abstand zwischen Phosphor und dem sekundären Kohlenstoffatom in **13** (179.9(2) pm). Vergleicht man diese mit dem Abstand zwischen Phosphor und dem quartären Kohlenstoffatom in **11** P-C_q(tert-Butyl) = 186.00(16) pm (Tab.11), so lässt sich eine Abnahme der P-C-Bindungslänge in der Reihe $d(\text{P-C}_{\text{quart}}) > d(\text{P-C}_{\text{tert}}) > d(\text{P-C}_{\text{sek}})$ feststellen.

Nicht-klassische, zwischenmolekulare Wechselwirkungen, ausschließlich vom Typ C-H...Br konnten für **13** und **15** ebenfalls beobachtet werden (Tab. 15).

Tabelle 15 Nicht-klassische Wasserstoff-Brückenbindungen in **13** und **15**.

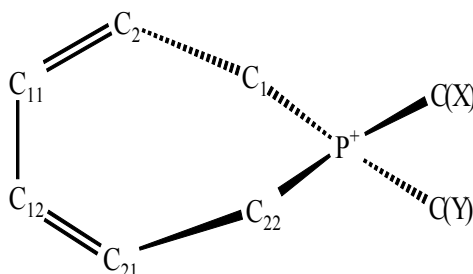
D-H...A	d(D-H)(pm)	d(H...A)(pm)	d(D...A)(pm)	<(DHA)(°)
13				
C(1)-H(1A)...Br#1	99	280	377.8(2)	169.3
C(29)-H(29A)...Br	99	285	369.6(2)	143.5
15				
C(1)-H(1A)...Br#1	99	281	378.94(19)	169.7
C(23)-H(23)...Br#2	100	297	380.8(2)	142.5

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 x,-y+1/2,z-1/2 für **13** und #1 x+1,y,z #2 x+1,-y+3/2,z+1/2 für **15**

Auffällig ähnlich verhalten sich die Extremwerte beim Vergleich der Winkel <(DHA) in den Wechselwirkungen für **13** 169.3°/143.5° mit denen für **15** 169.7°/142.5°.

Zusammenfassend sind einige Strukturdaten aller untersuchten Phosphepiniumsalze in übersichtlicher Form dargestellt (Tabelle 16).



10: C(X) = C(Y) = Phenyl, **11**: C(X) = C(Y) = tert-Butyl, **12**: C(X) = C(Y) = iso-Propyl

13: C(X) = Phenyl, C(Y) = Ethyl, **15**: C(X) = iso-Propyl, C(Y) = Phenyl

(Numerierung der C-Atome vgl. Abbildungen 26 – 29)

Tabelle 16 Ausgewählte Strukturdaten von **10** - **13** und **15**

<u>Bindungswinkel und Bindungslängen</u>				
	(a)	(b)	(c)	(d)
	interplanarer	C(X)-P-C(Y)	C2-C1-P	d(P-C(X/Y))
Nr.	Winkel			
	(°)	(°)	(°)	(pm)
<u>10</u>	65.7	109.7	112.8	179.3/179.3
<u>11</u>	65.8	114.9	112.8	186.0/187.1
*	66.4	114.8	113.5	188.1/187.8
<u>12</u>	64.2	111.5	109.2	181.5/182.4
<u>13</u>	64.5	111.9	110.3	178.9/179.9
<u>15</u>	65.3	109.7	109.8	182.5/179.5

* = Nach „Chem3D“ berechnete Daten für **11**

Trotz der insgesamt zu erwartenden Ähnlichkeit der Werte für Bindungslängen und Bindungswinkel wurden geringe Abweichungen aufgrund der sperrigen tert-Butylgruppe bei den Daten für **11** im Vergleich mit denen der restlichen Verbindungen ausgemacht. Am

auffälligsten machen sich diese beim Vergleich der C(X)-P-C(Y)-Daten mit direktem Substituenteneinfluss auf den verzerrten Tetraederwinkel am Phosphor und bei den Bindungslängen P-C(X/Y) bemerkbar (s. Tab. 16).

Die nach der Röntgenstrukturanalyse erhaltene Struktur und die entsprechenden Daten für **11** wurden mit Hilfe des Programms „Chem3D“ der Cambridge Soft Corporation [192] zusätzlich semiempirisch mit iterativ erhaltener Struktur und den entsprechenden Daten verglichen. In Abbildung 30 sind die nach diesem Programm berechneten Strukturen dargestellt (vgl. mit Abb. 25 und 26).

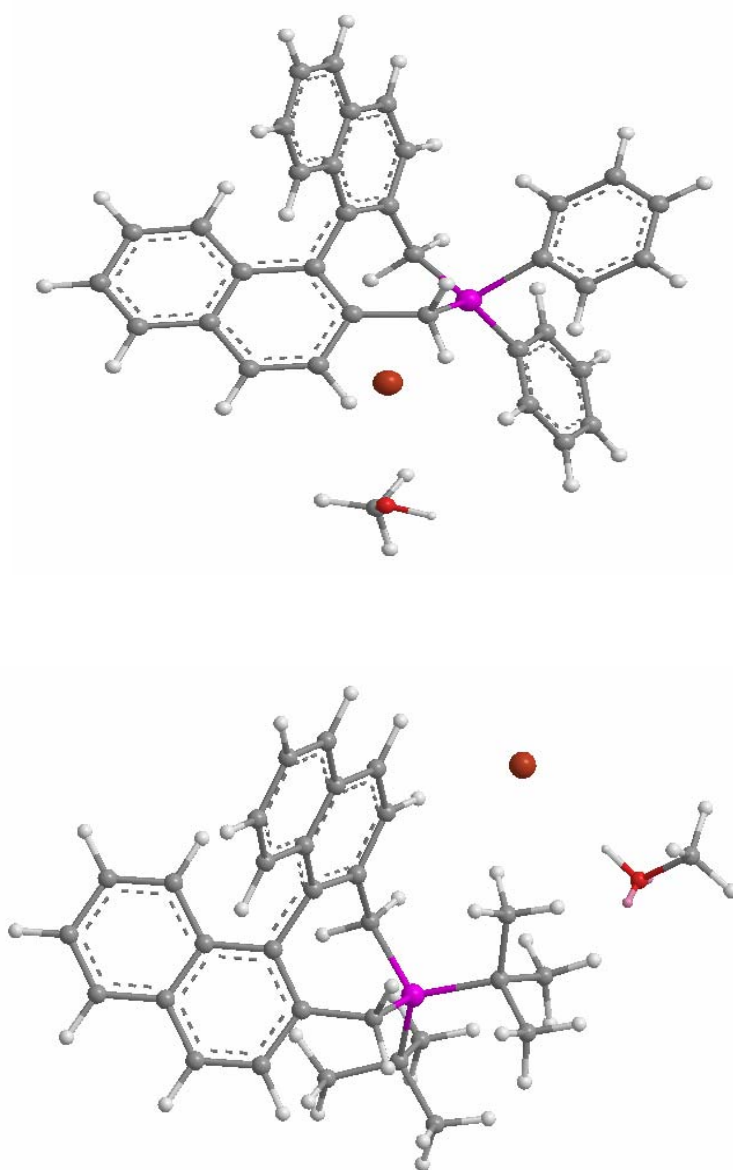
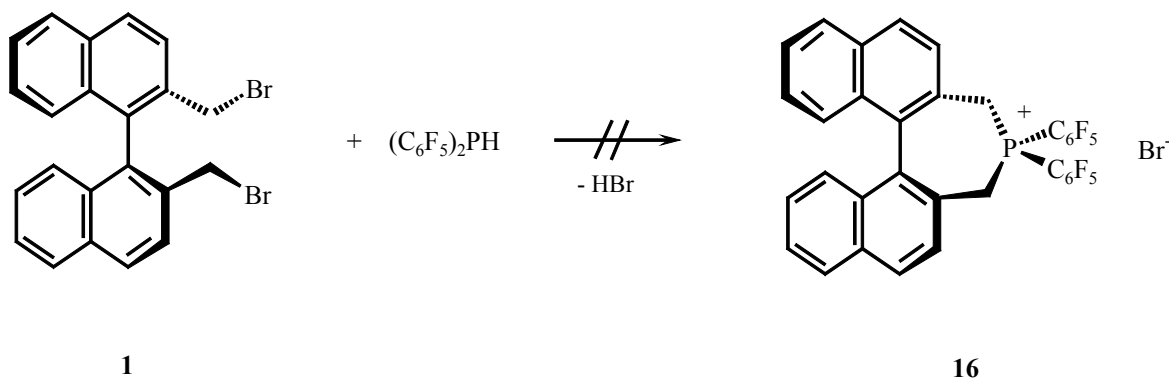


Abb. 30 Nach „Chem3D“ berechnete Strukturen von **10** und **11**

Die Ähnlichkeit der berechneten Strukturen in Abb. 30 mit den aus der Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Molekülstrukturen in den Abbildungen 25 und 26 wird auch beim Vergleich der Strukturdaten am Beispiel von Verbindung **11** in Tabelle 16 (*) deutlich.

3.3.4 Ausblick

Die bei der Synthese von **10** – **15** eingesetzten Phosphine $RR'PH$ sind (Iso)-Alkyl- bzw Aryl-substituiert und stellen relativ starke Nucleophile dar. Die Nucleophilie spielt hierbei eine wesentliche Rolle, da stark elektronenziehende Reste R und R' die Reaktivität von $RR'PH$ gegenüber elektrophile Zentren wie der Methylengruppe in **1** absenken können. Beim Versuch der Synthese von **16** wurde ein Pentafluorphenyl-substituiertes Phosphin $(C_6F_5)_2PH$ mit 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl **1** umgesetzt (Schema 27). Nach 12h Reaktionszeit wurde daher erwartungsgemäß keine Reaktion beobachtet.

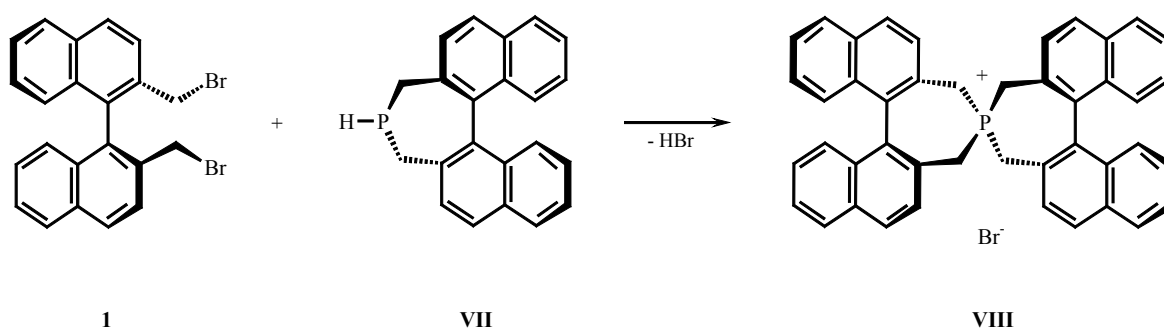


Schema 27

Um ein Maß an Empfindlichkeit dieser Reaktion gegenüber der Nucleophilie des eingesetzten Reagenzes abschätzen zu können, wäre es interessant zu untersuchen, inwieweit ein einfach Pentafluorphenyl-substituiertes Phosphin des Typs $R(C_6F_5)PH$ ($R = Me, Et$) erfolgreich zu reagieren vermag. Auf diese Weise könnte eine Reihenfolge der

Reagenzien gemäß ihrer Nucleophilie, entsprechend $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PH} > \text{R}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{PH} > (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{PH}$ vorgenommen werden.

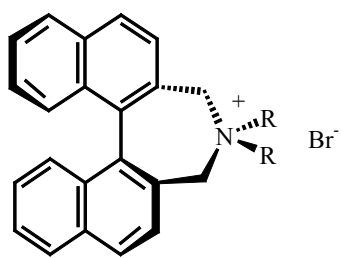
Eine weitere strukurelle und sterische Herausforderung bietet der Versuch zur Darstellung eines über Phosphor gebundenen Bis(Binaphthyl)-Ringsystems **VIII** (Schema 28). Die Nucleophilie des Phosphins **VII** [166] sollte hierfür ausreichend hoch sein, jedoch ist mit erheblichen sterischen Spannungen zu rechnen.



Schema 28

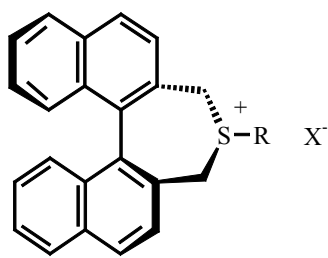
Ähnliche Überlegungen wie für **VII** können sicherlich auch für einen möglichen Einsatz von Diadamantylphosphin Ad_2PH angestellt werden.

Die hier beschriebenen Ringschluß-Reaktionen mit der Bildung von Phosphepinium-Salzen sind in der Literatur nicht nur auf Phosphor als zentrales Element beschränkt. Entsprechende Verbindungen sind sowohl mit dem Gruppenhomologen Stickstoff als auch mit Schwefel und Silicium beschrieben worden [193] (Abbildung 31).



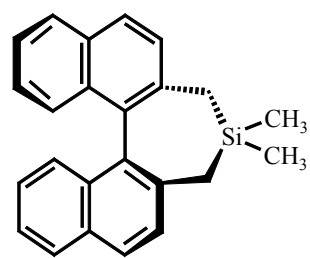
IX

R = org. Rest



X

R = z.B. Me, Et
X⁻ = I⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻



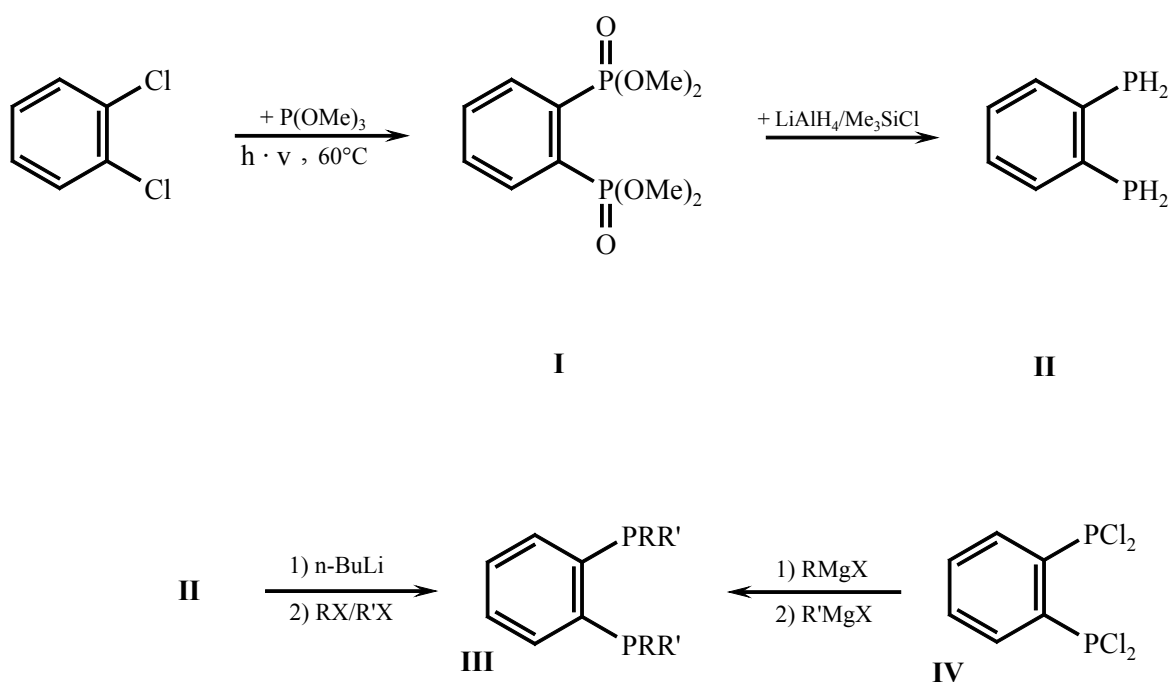
XI

Abb. 31

4. P-unsymmetrisch substituierte NAPHOS-Derivate: Synthese und Charakterisierung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-alkyl/aryl-methyl)-Phosphinen

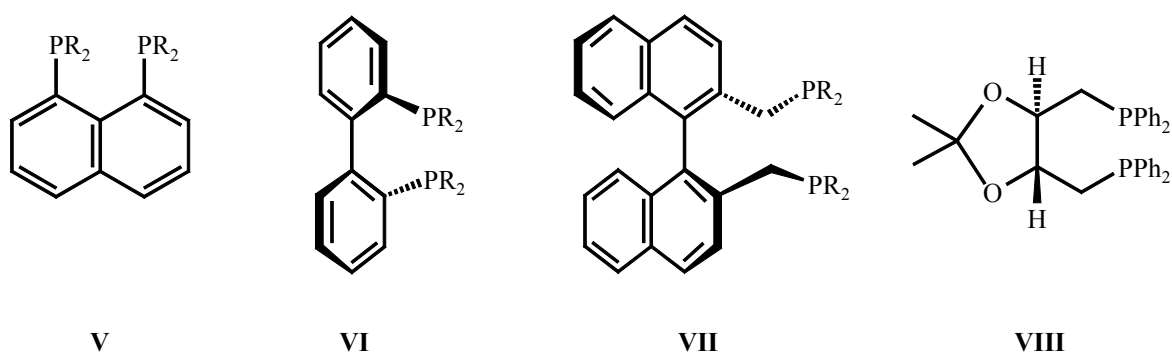
4.1 Einführung

Phosphine mit mindestens zwei Phosphoratomen, verbunden über eine Kette von Kohlenstoffatomen oder über aromatische Ringsysteme zählen aufgrund ihres weitreichenden Reaktionsspektrums zu den interessantesten und anwendungsreichsten Verbindungsklassen der elementorganischen Chemie. Seit der Darstellung der ersten einfachen Vertreter dieser Gruppe wie $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n = 1, 2\dots$) und $\text{PhP}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2$ wurden bis heute eine große Anzahl neuer und maßgeschneiderter Phosphinliganden synthetisiert [15, 194]. Eine reichhaltige Koordinationschemie sowie die außerordentlich hohe Selektivität zeichnen insbesondere *chirale* Phosphinliganden bei asymmetrischen, katalytischen Umsetzungen aus [1]. Nach Kyba et al. [195] sind Bisphosphine mit aromatischem Rückgrat wie z. B. 1,2-Bisphosphinobenzol-Derivate **II** oder **III** über die Vorstufe bifunktionaler Phosphonate [196] **I** nach Reduktion mit LiAlH_4 / Me_3SiH leicht zugänglich (Schema 29). Die über eine anschließende *n*-BuLi-Bismetallierung und Substitution mit geeigneten Alkyhalogeniden $\text{RX/R}'\text{X}$ erhältlichen Alkylphosphin-Derivate **III** [197] können alternativ via Grignard-Reaktion auch aus dem Dichlorphosphin **IV** dargestellt werden (Schema 29).



Schema 29 Synthese von Bisphosphinen des Typs **III** mit aromatischem Rückgrat

1,8-Naphthalin-, 4,4'- oder 2,2'-biphenyl- und 1,1'-binaphthyl-verbrückte ditertiäre Phosphine **V** - **VIII** wurden ebenfalls über die Reaktion entsprechender Organolithium-Derivate mit Chlorphosphinen erhalten [198] (Schema 30).

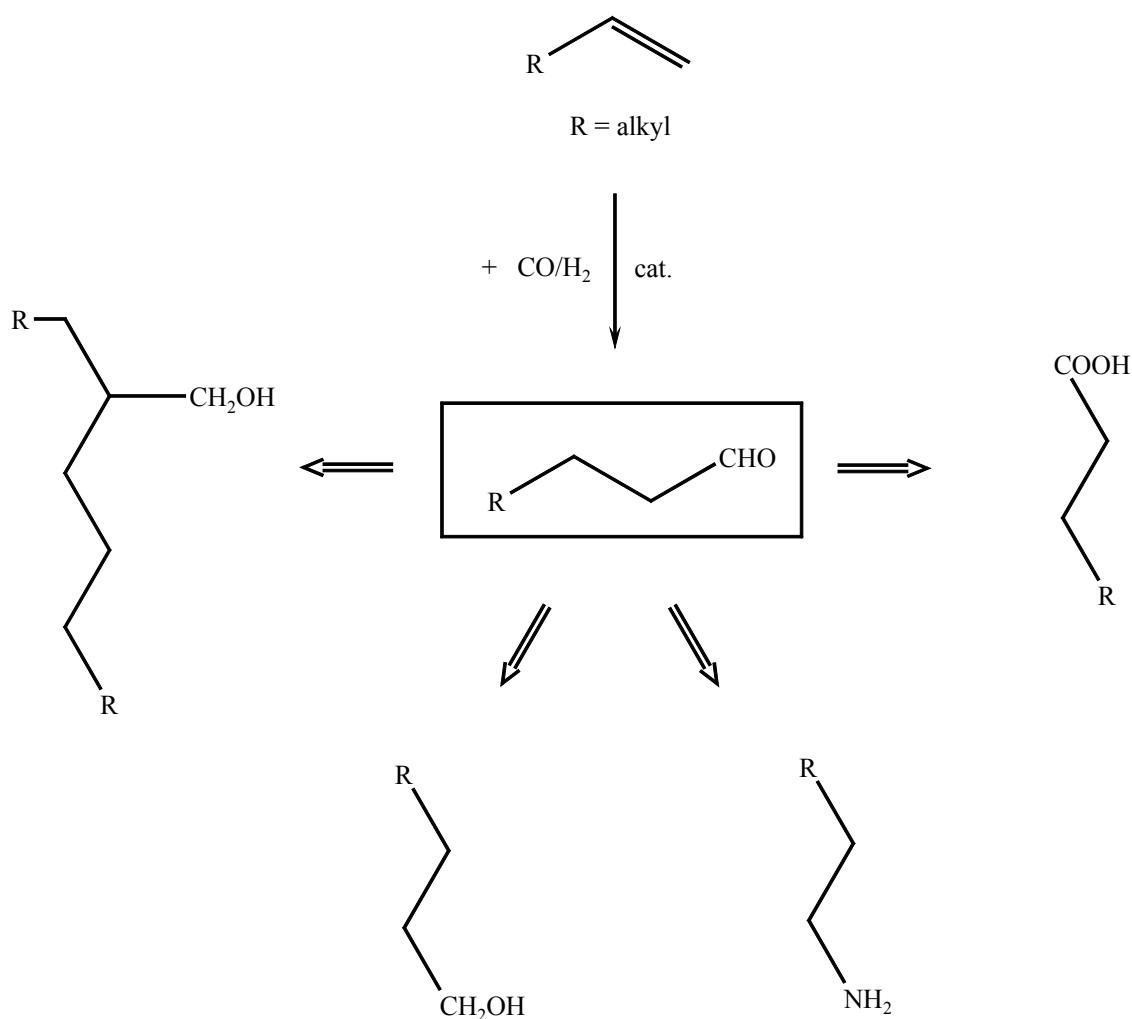


Schema 30 Ditertiäre Phosphine **V** – **VIII** mit organischen Resten R = z.B. Me, Ph, p-Tolyl

Die C₂-symmetrischen Liganden vom Typ **VI** und **VII** sind auch durch Reduktion ihrer Oxide mit HSiCl₃/NEt₃ [199] zu synthetisieren. Chirale zweizählige Phosphinliganden erlangten seit den frühen Arbeiten (1971) von Dang und Kagan [200] an DIOP **VIII** in asymmetrischen Synthesen mit chiralen Übergangsmetall-Komplexen als Katalysatoren stets wachsende Bedeutung in der organischen Chemie. Die gezielte strukturelle Abwandlung der eingesetzten chiralen Phosphinliganden führt dabei zu verbesserten optischen Ausbeuten in manigfaltigen Anwendungen [201]. Beispielsweise gelten BINAP-Derivate (vgl. Abschnitt 1.1.1) [78, 81-92] in den letzten Jahrzehnten mit als die effizientesten, sowohl axial als auch P-chiralen Phosphinliganden mit einer breiten Anwendung in vielen asymmetrischen Reaktionen wie z.B. Hydrogenierung und Hydrosilylierung [202].

Hydroformylierung

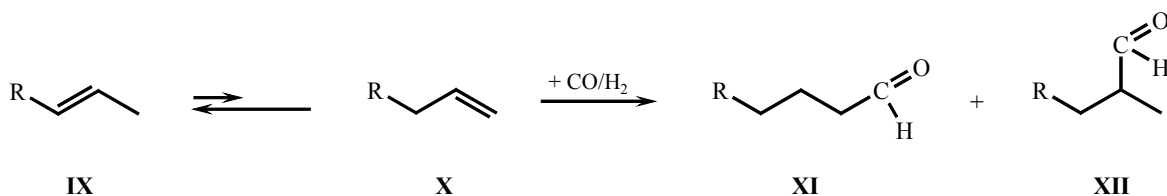
Eine der wichtigsten Reaktionen der industriellen organischen Chemie ist die Hydroformylierung aliphatischer Olefine, die mehr als 7 Mio. Tonnen verschiedener, hauptsächlich unverzweigter Aldehyde und Alkohole liefert [203]. Weitere sogenannte Oxo-Produkte dieses Verfahrens sind Carbonsäuren, Ester und Amine [204], die als Intermediate u.a. für die Herstellung von Lösungsmitteln und Weichmachern dienen [205] (Schema 31).



Schema 31 Teil des Produktspektrums der Hydroformylierung

Unter dieser, 1938 von O. Roelen entdeckten Oxo-Synthese versteht man die Reaktion von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff, was formal der Addition einer Formyl-Gruppe und eines Wasserstoffatoms gleichkommt (Hydroformylierung), die durch Übergangsmetalle homogen katalysiert wird [206]. Als Katalysatoren kommen insbesondere Cobalt- und Rhodiumverbindungen zum Einsatz. Das Zusammenspiel der Reaktionsbedingungen, die Wahl der olefinischen Ausgangsverbindung und des Katalysatorsystems dirigieren dabei Reaktionsverlauf, Selektivität und Ausbeute an Zielprodukt [207].

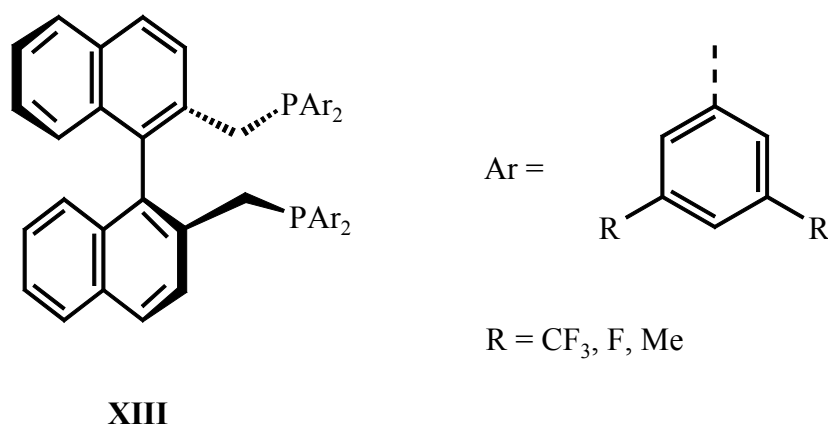
Den Vorzug vor den preiswerteren Cobaltkomplexen bekommt hierbei die Verwendung von Rhodium in der Funktion als effizienter Katalysator, besonders unter milden Reaktionsbedingungen. Vornehmlich Phosphine, Phosphite und Phosphonite werden dabei als Liganden an das Rhodium koordiniert. Im Hinblick auf die Erklärung der Regioselektivität bei Hydroformylierungen [208] wird häufig auf den Einfluß des Bisswinkels [203] verwiesen. Nach Casey et al. [209] begünstigen Diphosphin-Liganden mit einem Bisswinkel um 120° eine diäquatoriale statt einer äquatorial-axialen Bindung des Liganden und somit die Bildung unverzweigter Aldehyde. In aktuelleren Arbeiten konnte nachgewiesen werden, dass Liganden mit elektronenziehenden Gruppen (große Bisswinkel) und raumerfüllenden P-haltigen organischen Gerüsten besonders aktive und selektive Katalysatorsysteme bilden [210]. In diesem Zusammenhang haben sich NAPHOS (2,2'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-1,1'-binaphthyl)-Derivate [211] als hochselektive Katalysatoren für die Hydroformylierung interner Olefine **IX** zu unverzweigten Aldehyden **XI** ausgezeichnet [154] (Schema 32).



R = z.B. H, Me, Et

Schema 32 Selektive Hydroformylierung interner Olefine **IX** zu unverzweigten Aldehyden **XI**

Die Hydroformylierung von Propen ist dabei besonders wichtig für die Herstellung von n-Butyraldehyd ($R = H$), der als Startmaterial in der Produktion des derzeit bedeutendsten Weichmacheralkohols, 2-Ethylhexanol, dient. Zur Synthese unverzweigter Aldehyde aus internen Olefinen muß der Katalysator eine schnelle Isomerisierung zwischen internen Olefinen **IX** und den erwünschten terminalen Olefinen **X** ermöglichen (Schema 32). Angesichts vielversprechender Ergebnisse bei der Rhodium katalysierten Hydroformylierung sowohl terminaler als auch interner Olefine mit guten Ausbeuten und hohen n/i -Selektivitäten in Gegenwart von NAPHOS wurden von Beller et al. neue, substituierte NAPHOS-Derivate mit elektronenziehenden Gruppen an Arylringen entwickelt [154] (Schema 33). Die hauptsächlich Fluor substituierten Aryldiphosphine (mit großen Bisswinkeln) zeigten durch Bevorzugung der diäquatorialen (s.o.) Bindung des Liganden gegenüber dem einfachen NAPHOS deutlich höhere Aktivitäten und n/i -Selektivitäten (max. $\text{tof} = \text{turn-over-frequency} = 925 \text{ h}^{-1}$; $n/i = 97 : 3$).

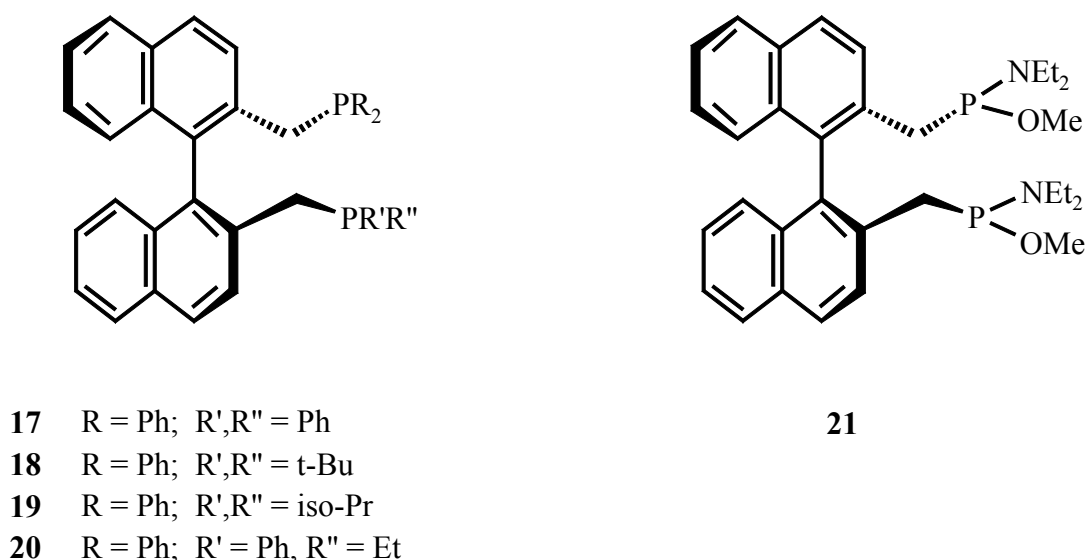


Schema 33 Hoch aktive und selektive NAPHOS-Derivate bei der Rh-katalysierten Hydroformylierung ($R = CF_3 = \text{IPHOS}$) [154]

Die kontinuierliche Entwicklung und Optimierung geeigneter Katalysatorsysteme erlaubt gegenwärtig sowohl Katalysatorrückgewinnung als auch die Kontrolle des katalytischen Prozesses zugunsten unverzweigter Produkte. Die Wasserlöslichkeit von Katalysatoren ist

ein weiterer Fortschritt bei der Hydroformylierung. Beispielsweise sind wasserlösliches BINAS oder sulfoniertes NAPHOS unter den aktivsten und selektivsten Liganden für die Rhodium katalysierte Propen-Hydroformylierung [152, 153, 212].

Im Folgenden sollen in dieser Arbeit Synthese, Charakterisierung und Reaktionen einiger neuer P-unsymmetrisch-substituierter Derivate von NAPHOS als potentielle zweizählige Bisphosphin-Liganden vorgestellt werden [19]. Aufbauend auf die im Abschnitt 3.1 beschriebenen Phosphepiniumsalze lassen sie sich nach Schema 23 (vgl. Abschn. 3.1) darstellen. Die so erhaltenen unsymmetrisch substituierten Bisphosphine **17** – **20** sind in Schema 34 dargestellt.



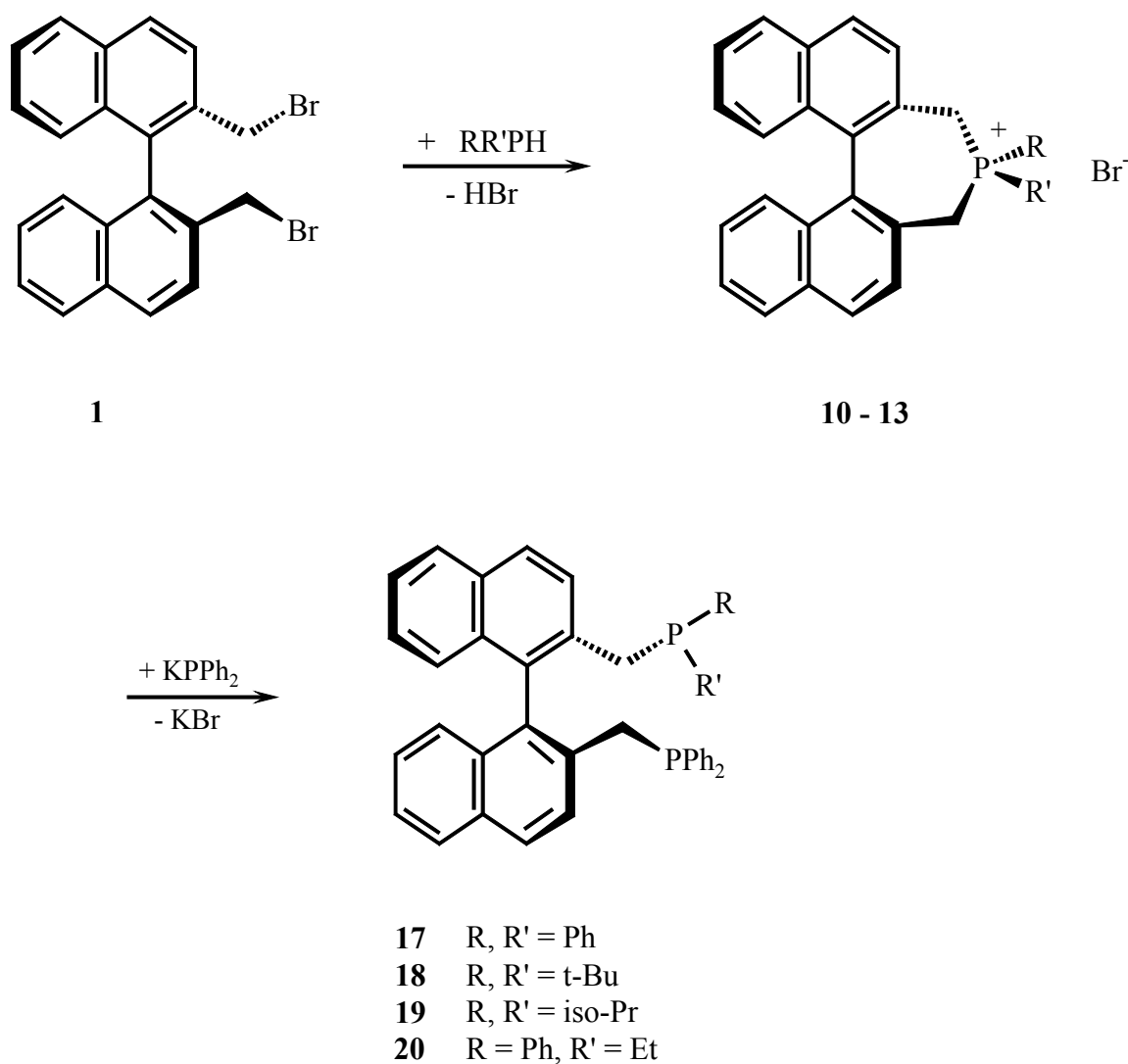
Schema 34

Lediglich die Synthese des Bisphosphins 2,2'-Bis[(diethylamino-methoxy)-phosphinomethyl]-1,1'-Binaphthyl **21** ließ sich über die Dilithiierung von **1** (2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-Binaphthyl) realisieren. Erwartungsgemäß lassen diese Phosphinliganden, abgeleitet vom Vorgänger NAPHOS, ähnliche Eigenschaften und somit auch Anwendungsmöglichkeiten erhoffen. Möglicherweise könnte sich die

unsymmetrische Substitution am Phosphor sogar positiv auf weitaus spezifischere katalytische Umsetzungen mit entsprechend höheren Selektivitäten auswirken.

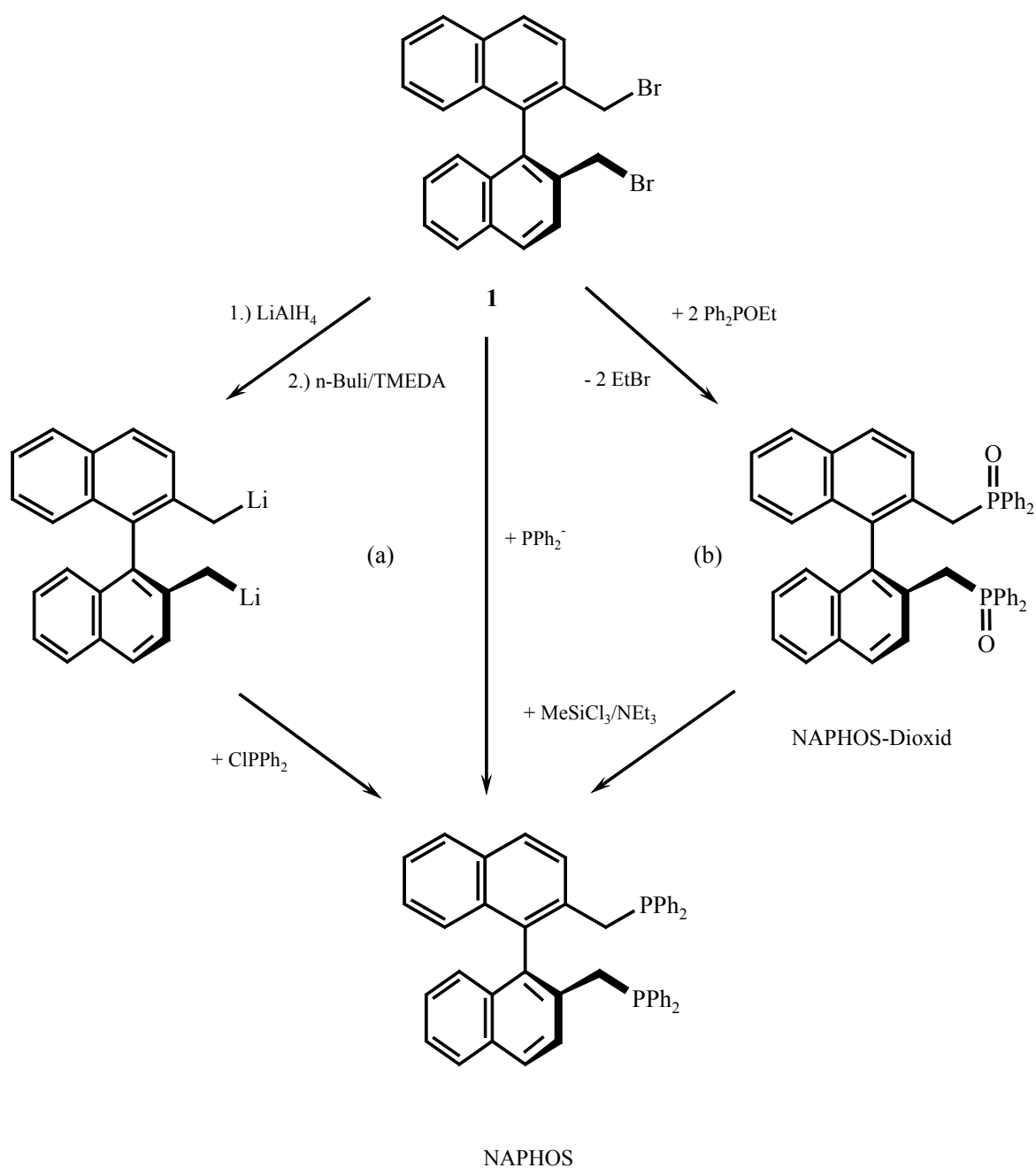
4.2 Synthese und Charakterisierung der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-alkyl/aryl-methyl)-Phosphine 17 - 20

Die Synthese der hier zu beschreibenden unsymmetrischen Bisphosphine über die quaternisierten Phosphepinium-Salze wurde in dieser Arbeit bereits vorgestellt (Abschn. 3.2, Schema 23 - 25). Nach Schema 35 verläuft die Darstellung der Phosphine 17 – 20 stets in zwei Schritten, ausgehend von der Umsetzung des Dibromids 1 mit den jeweiligen sekundären Alkyl/Aryl-Phosphinen $RR'PH$ unter Bildung der stabilen intermediären Salze 10 – 13. Im zweiten Schritt werden schließlich in Ringöffnungs-Reaktionen durch nucleophilen Angriff eines Diphenylphosphid-Anions $[PPh_2]^-$ auf eines der α -ständigen Methylen-Kohlenstoffatome die P-unsymmetrisch substituierten NAPHOS-Derivate 17 – 20 erhalten (Schema 35).



Schema 35

Der Vorteil dieser Synthese liegt hauptsächlich in der Umgehung des Reduktionsschritts, der nach der Methode von Kumada et al. [211] (b) unvermeidbar ist (Schema 36). Die Varianten nach Pukette et al. (Eastman Kodak Company) [152] liefern dagegen nur sehr geringe Ausbeuten (a).



Schema 36

Dies wird auf eine unerwünschte Nebenreaktion zurückgeführt, bei der Bis(diphenylphosphin) nach einem postulierten Halogen-Metall-Austausch zwischen dem Dibromid **1** und Kaliumdiphenylphosphid ($\text{BrPPh}_2 + ^-\text{PPh}_2 \rightarrow \text{Ph}_2\text{P-PPh}_2 + \text{Br}^-$) gebildet

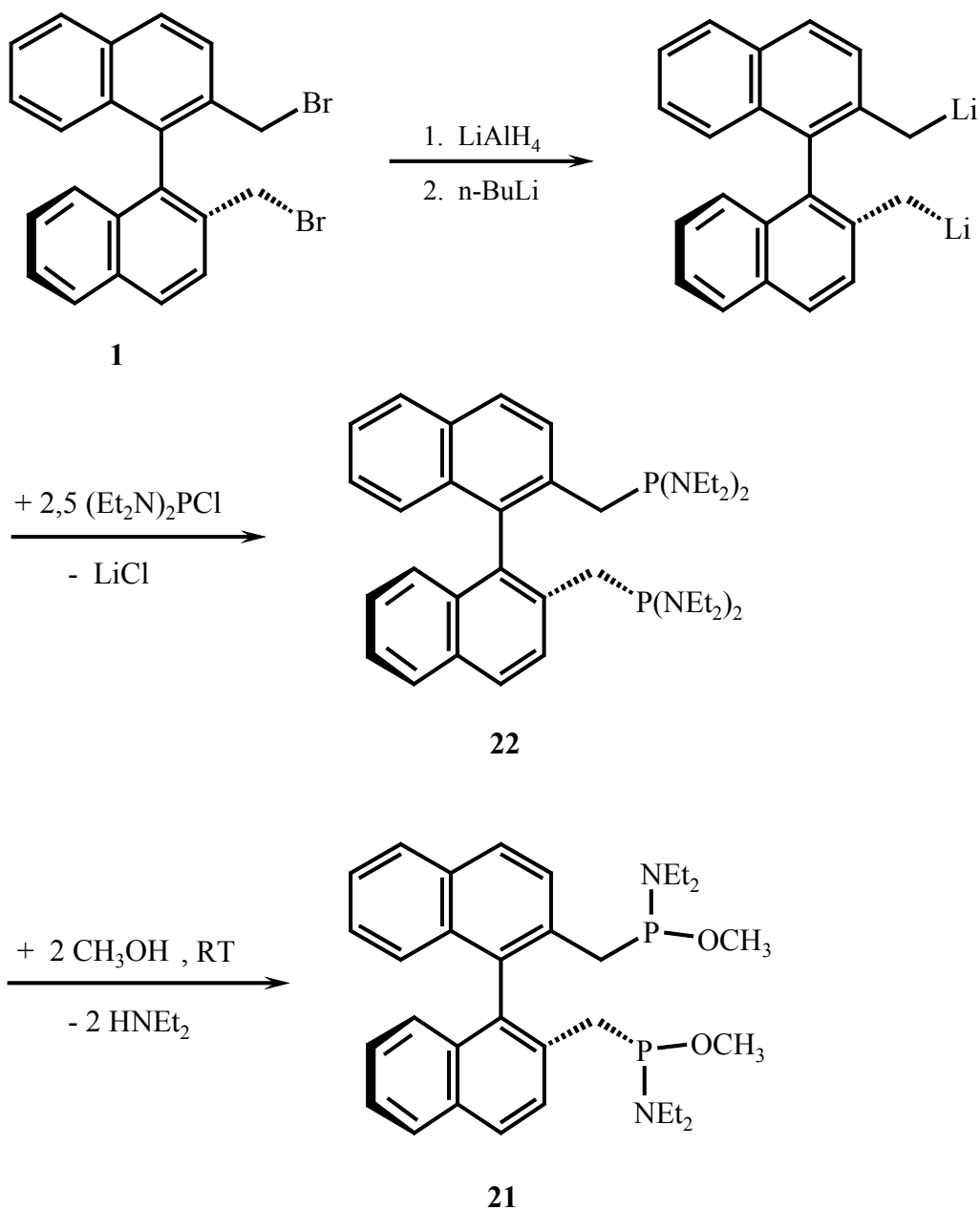
wird. Bei Verwendung von HPPH_2 nach Schema 34 bleiben derartige Reaktionen durch die Bildung von HBr aus.

Im weiteren Verlauf wurden die Phosphepiniumsalze **10** – **13** (Schema 34) in DMF suspendiert und mit einer 1 M THF-Lösung von Kaliumdiphenylphosphid in äquimolekularem Verhältnis umgesetzt. Nach 24h Rühren bei Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile (DMF, THF) bei 50°C im Hochvakuum entfernt, nach Extraktion, unter Ausschluss von Sauerstoff wässrig aufgearbeitet, die festen Rückstände aus CH_2Cl_2 /Ethanol (1 : 2) umkristallisiert und als farblose Feststoffe bzw. Öle mit Ausbeuten von 66 – 79% isoliert [19]. Die Verbindungen waren alle sehr gut löslich in CH_2Cl_2 und nur mäßig löslich in Methanol und Ethanol. Lediglich vom Phosphin **18** konnten nach Kristallisation aus CH_2Cl_2 /Ethanol bei -20°C Einkristalle in Form von farblosen Prismen erhalten werden.

4.3 Synthese und Charakterisierung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis[diethylamino-methoxy-methylphosphin] **21**

Neben den Bisphosphinen gehören auch Bisphosphonit-Liganden $\text{RP}(\text{OR}')_2$ gegenwärtig zu den effektivsten Co-Katalysatoren in der Rhodium katalysierten asymmetrischen Hydrierung, Hydrosylierung und Hydroformylierung [213]. Die Phosphite zeigen allgemein schwächere σ -Donor- aber stärkere π -Akzeptor-Eigenschaften als entsprechende Phosphine [214]. Die π -Bindungseigenschaften der Phosphonite $\text{RP}(\text{OR}')_2$ und Phosphinite $\text{R}_2\text{P}(\text{OR}')$ bewegen sich zwischen denen der Phosphite und Phosphine in der Reihe $\text{P}(\text{OR})_3 > \text{RP}(\text{OR}')_2 > \text{R}_2\text{P}(\text{OR}') > \text{PR}_3$ ($\text{R} = \text{R}' = \text{z.B. Ph}$). Infolge der stärkeren π -Bindungsfähigkeit bilden Phosphonite elektronenarme Übergangsmetall-Komplexe, was durch die kürzeren Metall-Phosphor-Bindungen, verglichen mit denen der Phosphin-Komplexe, gezeigt wird [215].

Die Synthese von Bisphosphoniten gelingt im Allgemeinen über die Dilithiierung des organischen Grundgerüsts mit anschließender Phosphin-Insertion durch Umsetzung mit Bis(diethylamino)chlorphosphin unter Bildung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis[diethylamino-methylphosphin] **22** (Schema 37) [216].



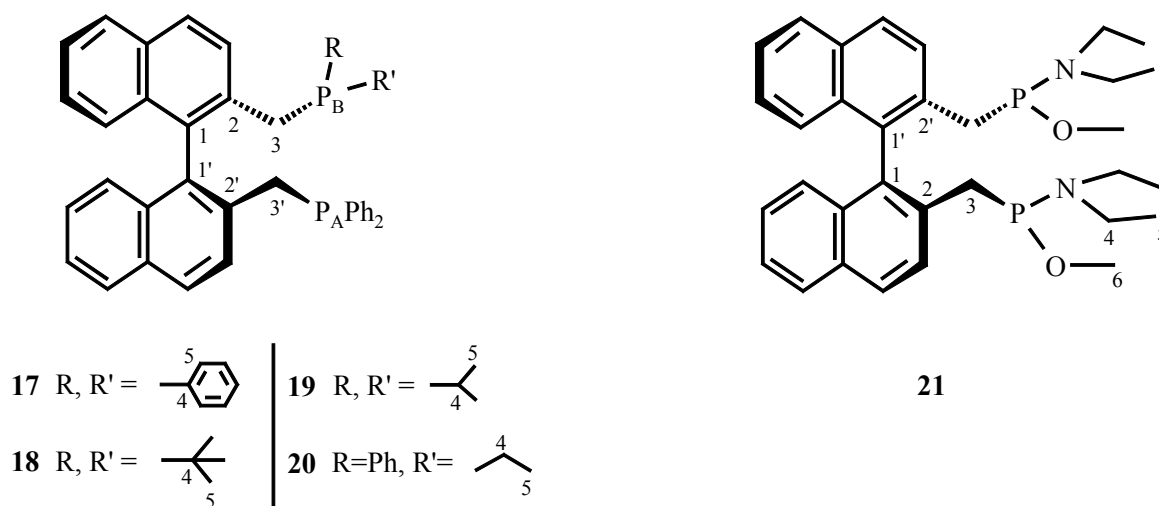
Schema 37 Synthese von 2,2'-Bis[diethylamino-methoxyphosphinomethyl]-1,1'-binaphthyl 21.

Schließlich sollte nach Zugabe eines großen Überschusses an Methanol erstmalig das Bisphosphonit 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis[*dimethoxy-methylphosphin*] zu synthetisieren sein. Überraschenderweise konnte keine vollständige Substitution der Diethylamino- durch

Methoxy-Gruppen beobachtet werden. In vorherigen NMR-Experimenten wurde dies jedoch bei erhöhten Temperaturen erreicht (Singulett des Produkts bei $\delta_P = 184$).

4.3.1 NMR-spektroskopische Untersuchung von 17 – 21 [19]

Bei der Diskussion der NMR-spektroskopischen Daten der Bisphosphine 17 – 21 ist von folgender Numerierung der Kohlenstoffatome nach Schema 38 auszugehen.



Schema 38

Die zugrundeliegenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 17 – 20 zeigen jeweils ein Signal für das diphenylsubstituierte Phosphoratom $\text{P}_\text{A}(\text{Ph})_2$ bei $\delta_P = -12.58$ bis -13.4 und entsprechend ein weiteres für $\text{P}_\text{B}(\text{R}, \text{R}')$, $\text{R}, \text{R}' = \text{t-butyl, iso-propyl, ethyl, phenyl}$ bei $\delta_P = -12.58$ bis -25.5 . Da die Signale phenylsubstituierter Phosphoratome P_A im Vergleich zu (iso)-alkylsubstituierten P_B hochfeldverschoben sind, lässt sich der Datensatz für alle P_A gut von dem für $\text{P}_\text{B}(\text{R}, \text{R}')$ unterscheiden (Tab. 17).

Tabelle 17 Ausgewählte ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Bisphosphine **17** - **21**

	$\delta_{\text{P}}(\text{P}_\text{A})$	$\delta_{\text{P}}(\text{P}_\text{B})$	$\delta_{\text{H}}(\text{H}_3)^*$	$\delta_{\text{H}}(\text{H}_4)$	$\delta_{\text{H}}(\text{H}_5)$	$\delta_{\text{C}}(\text{C}_3)$	$\delta_{\text{C}}(\text{C}_4)$	$\delta_{\text{C}}(\text{C}_5)$
17	-12.58	-12.58	-	-	-	-	-	-
18	-13.0	25.5	2.45-3.51	-	0.62-1.08	16.57	26.7-29.5	-
19	-13.23	6.88	-	-	0.30-0.85	-	-	-
20	-13.4	22.3	2.80-3.14	0.99-1.67	0.63-0.77	22.99(d) $^1J(\text{PC}^3)=70.1$	34.5(d) $^1J(\text{PC}^4)=64$	5.06(d) $^2J(\text{PC}^5)=5.3$
21	146.03	146.03	2.10-3.13	2.10-3.13	2.10-3.13	38.9–43.1	38.9-43.1	13.1-15.2

* z.B. H3 = H an C3 (s. Schema 38)

a) CDCl_3 als Lösungsmittel mit 85%iger H_3PO_4 als externer Standard, $\delta_{\text{P}} = 0$; * Mittelwerte für je zwei Dubletts

Der δ_{P} -Wert von **21** setzt sich deutlich von den übrigen ab. Aminophosphine zeigen gegenüber Alkylphosphinen grundsätzlich und mit steigender Anzahl von Amino-Gruppen eine Tieffeldverschiebung [217, 218] infolge der größeren Elektronegativität von Stickstoff gegenüber Kohlenstoff. Eine von der Methyl-Gruppe abweichende Substitution (hier: Ethyl) am Stickstoffatom bewirkt eine leichte Hochfeldverschiebung (γ -Effekt) [218]. Eine weitaus stärkere Tieffeldverschiebung verursacht indes der Ersatz von Alkyl-Gruppen durch Alkoxy-Gruppen (hier: Methoxy), die auf Valenzwinkeländerungen zurückzuführen sind (vgl. Abschnitt 2).

In den ^1H -NMR-Spektren von **17** – **21** wurden lediglich komplexe Multipletts beobachtet (Tab. 17). Die zu erwartenden Aufspaltungen aufgrund von Kopplungen und Diastereotopie führten hier zu komplizierten und schwer auflösbaren Spinsystemen. Für die bekannte Verbindung **17** wurde keine weitergehende Charakterisierung vorgenommen. Insbesondere war im ^1H -NMR-Spektrum von **21** eine starke Signalüberlagerung der Methoxy-Protonen $\delta_{\text{H}}(\text{H}_5)$ sowohl mit denen der Methylen- [$\delta_{\text{H}}(\text{H}_3)$] und Ethyl-Protonen [$\delta_{\text{H}}(\text{H}_4)$] erkennbar. Lediglich das komplexe Multiplett [$\delta_{\text{H}}(\text{H}_6)$] für die Methylprotonen

der Ethyl-Gruppen liegt abseits dieser Signalgruppe hochfeldverschoben bei $\delta_{\text{H}}(\text{H6}) = 0.6 - 1.0$. Die miteinander vergleichbaren Signalgruppen für die Methylenprotonen $\delta_{\text{H}}(\text{H3})$ und Methylprotonen $\delta_{\text{H}}(\text{H5})$ für die Verbindungen **18** – **20** wurden in erwarteten Verschiebungsbereichen gefunden (Tab. 17).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **20** zeigt für die Kohlenstoffatome C3 – C5 (s. Schema 38) jeweils Dubletts $\delta_{\text{C}}(\text{C3-C5})$ durch die Kopplung mit Phosphor (vgl. auch mit **13**, Tab. 6, Abschn. 3). Die Signalsätze für die aromatischen Kohlenstoffatome wurden in einem Bereich bei $\delta_{\text{C}} = 124.0 - 136.0$ gefunden. Ähnlich wie im ^1H -NMR-Spektrum überlagern sich die Signale für die ^{13}C -NMR-Resonanzen bei Verbindung **21** (Tab. 17). So fallen die δ_{C} -Werte für die Methylen-Kohlenstoffatome $\delta_{\text{C}}(\text{C3})$ mit denen der Ethyl-Gruppe $\delta_{\text{C}}(\text{C4})$ zusammen unter dem Signalsatz bei $\delta_{\text{C}} = 38.88 - 43.05$ (m_c). Die δ_{C} -Werte für die unterschiedlichen Methyl-Kohlenstoffatome wurden bei $\delta_{\text{C}}(\text{C5}) = 13.14 - 15.15$ (m_c) bzw. $\delta_{\text{C}}(\text{C6}) = 45.86$ (m_c) gefunden.

4.3.2 Massenspektrometrische Untersuchung von **18** – **21**

In den EI-Massenspektren von **18** – **21** wurde das Molekölion in allen Fällen nicht beobachtet. Als Basispeak traten jeweils unterschiedliche Fragmente auf. Für **18** wurde als Basispeak noch das Molekölion-ähnliche Fragment $[\text{M} - \text{R}]$ ($\text{R} = \text{tert-Bu}$) beobachtet. Dagegen traten für **20** die Fragmente $[\text{CH}_2, \text{P}, \text{Et}]$ bzw. für **21** $[\text{NEt}_2, \text{CH}_3]$ als Signale mit der höchsten Intensität (= 100%) auf. Das Fragment $[\text{M} - \text{PPh}_2, \text{P}(\text{RR}')]$ mit $m/z = 282$ wurde in den Spektren aller Verbindungen gefunden, jedoch mit relativ unterschiedlichen Intensitäten von 1 – 20%. Das in den Binaphthyl-Systemen häufig auftretende Fragment für das „nackte“ Binaphthyl-Gerüst wurde nur im Spektrum von **18** bei $m/z = 252$ (3) beobachtet.

4.4 Röntgenstrukturanalysen von **18** und **21**

Die Verbindungen **18** und **21** stehen für erstmalig röntgenographisch charakterisierte, nicht rein phenylsubstituierte, 2,2'-Bis(diphosphinomethyl)-1,1'-Binaphthyl-Systeme.

Nadelförmige Einkristalle von Verbindung **18** wurden der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle zugeordnet. Einige ausgewählte Strukturdaten und die Kristallstruktur von **18** sind in der Tabelle 18 und Abbildung 32 dargestellt.

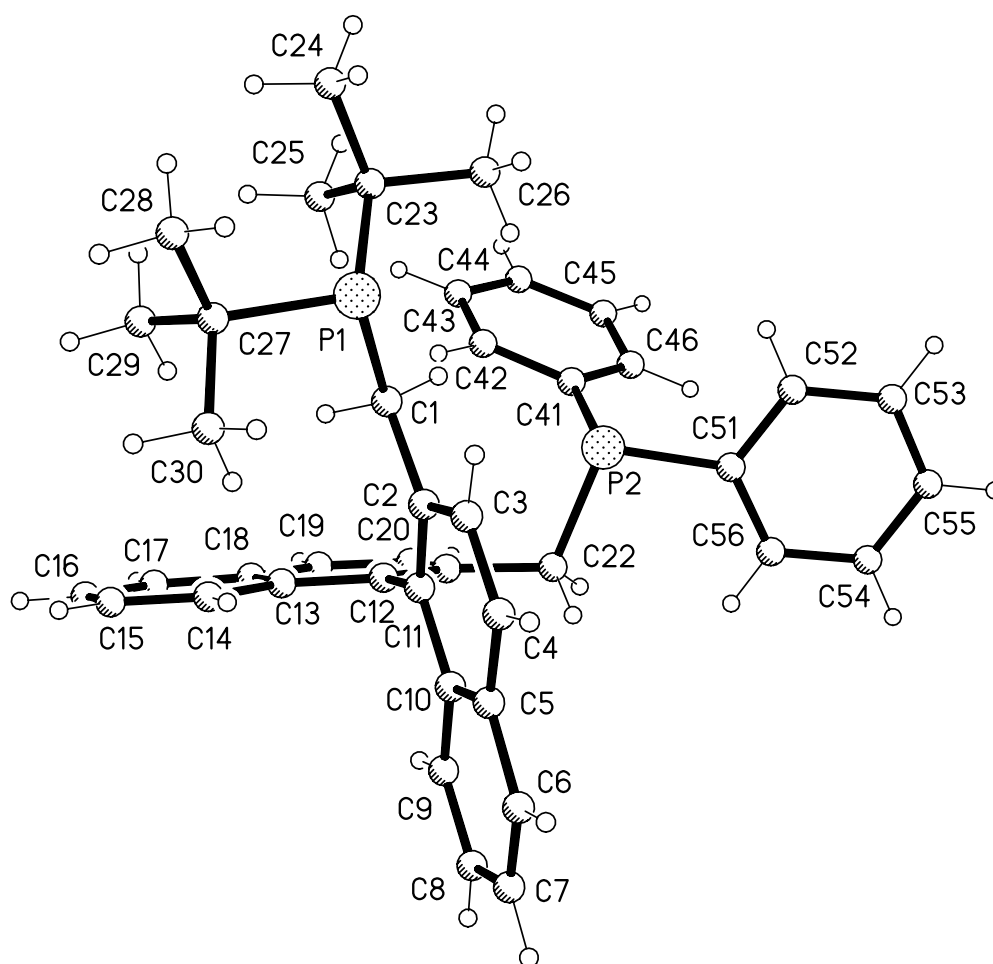


Abb. 32

Die Molekülstruktur von **18** im Kristall

Tabelle 18 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie Bindungslängen von **18**

Torsionswinkel (°)		Bindungswinkel (°)	
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	94.2	C(41)-P2-C(51)	101.57(8)
C(2)-C(11)-C(12)-C(21)	98.2	C(23)-P1-C(27)	110.87(8)
C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	177.3	C(2)-C(1)-P1	118.28(12)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	177.9	C(21)-C(22)-P2	113.88(12)
C(11)-C(2)-C(1)-P1	162.5		
C(12)-C(21)-C(22)-P2	82	Bindungslängen (pm)	
C(2)-C(1)-P1-C(23)	158	P2-C(41)	183.80(19)
C(2)-C(1)-P1-C(27)	87.5	P2-C(51)	182.83(17)
C(21)-C(22)-P2-C(51)	170.3	P1-C(27)	189.02(17)
C(21)-C(22)-P2-C(41)	65.7	P1-C(23)	189.19(18)

Der interplanare Winkel zwischen den beiden Naphthyl-Ringsystemen beträgt 86.1°. Dieser Wert ist vergleichbar mit denen für die ebenfalls an der 1,1'-Bindung frei drehbaren Bisphosphonate **2** und **3** (91.5° und 102.5°) und weicht erwartungsgemäß von denen für die cyclischen Phosphepiniumsalze **10** – **13** und **15** gefundenen Winkel (64.2 - 65.8°) ab. Die diastereotopen Methylengruppen stehen nahezu senkrecht aufeinander und annähernd in ihren jeweiligen Naphthyl-Ebenen (C4-C3-C2-C1 und C19-C20-C21-C22 betragen 177.3 und 177.9). Dies wurde in bislang allen diskutierten Strukturen des Binaphthyl-Systems gefunden (vgl. Abschn. 2 und 3). Die beiden Phosphoratome in **18** treten in stark unterschiedlichem Maß aus ihren jeweiligen Naphthyl-Ebenen heraus. Während das di-tert-butylsubstituierte Phosphoratom P1 mit C11-C2-C1-P1 162.5° noch annähernd in der Ebene liegt, ragt P2 mit den raumerfüllenden Phenylgruppen stark aus seiner Ebene heraus (C12-C21-C22-P2 82°). Bei beiden Phosphoratomen beobachtet man dagegen, dass jeweils ein Substituent relativ nah in der Methylen-Phosphor-Ebene liegt (**18** : C2-C1-P1-C23 158°; **21** : C21-C22-P2-C51 170.3°), während der andere Substituent deutlicher aus ihr heraustritt und nahezu senkrecht auf dieser Ebene liegt (**18** : C2-C1-P1-C27 87.5; **21** : C21-C22-P2-C41 65.7). Der interplanare Winkel zwischen den beiden Phenyl-Gruppen an P2 beträgt 76.1.

Das phenylsubstituierte Phosphoratom besitzt eine pyramidale Konfiguration mit annähernd identischen C-P-C-Bindungswinkeln bei 102° (Tab. 18). Dagegen verursachen die raumerfüllenden tert-Butylgruppen eine Aufweitung des C-P-C-Winkels bis auf 110°

(C27-P1-C23). Gewöhnlich beobachtet man C-P-C-Winkel für Phosphine in einem Bereich von $99 - 101^\circ$ [219, 220].

Die P-C(Phenyl)-Bindungslängen liegen bei 183 pm (P2-C41 183.80(19) und P2-C51 182.83(17)) und stimmen sehr gut mit den Standardbindungsängen überein [172]. Die P-C(t-Bu)-Bindungslängen weichen wiederum von dem für P-C(Alkyl) erwarteten Wert von 186 pm ab (P1-C27 189 pm und P1-C23 189.2 pm).

Auch vom Bisaminophosphin **21** wurden analysegeeignete Einkristalle erhalten, die in der Raumgruppe $P2_1/n$ des monoklinen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisierten. Die Röntgenstruktur von **21** zeigt Abbildung 33 mit entsprechenden Strukturdaten in Tabelle 19.

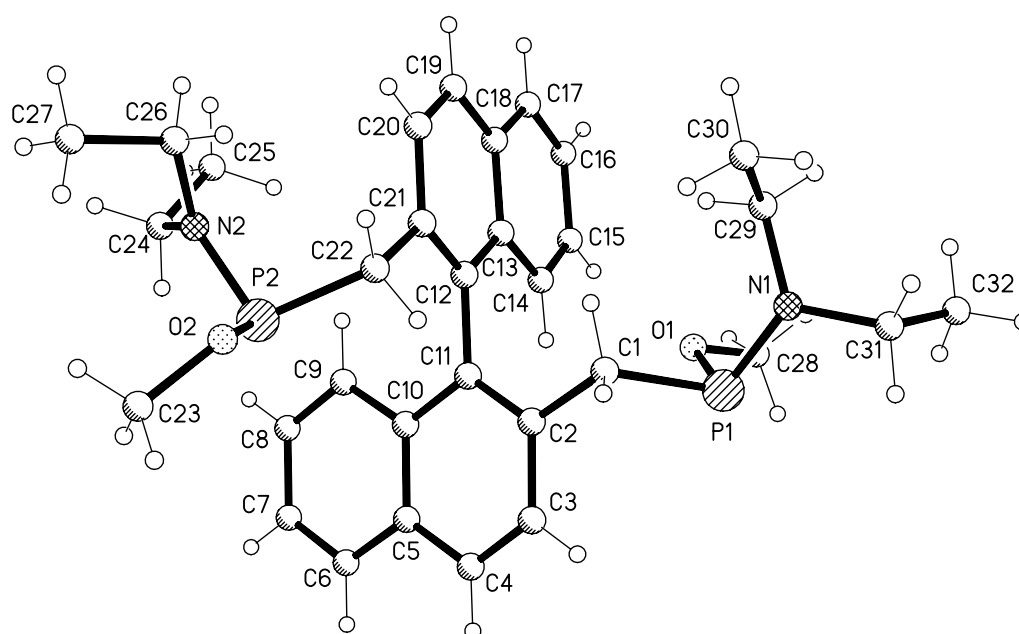


Abb. 33 Die Molekülstruktur von **21** im Kristall

Tabelle 19 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie Bindungslängen von **21**

<u>Torsionswinkel (°)</u>		<u>Bindungswinkel (°)</u>	
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	78	O(1)-P1-N(1)	105.11(8)
C(2)-C(11)-C(12)-C(21)	78.6	O(2)-P2-N(2)	104.08(9)
C(4)-C(3)-C(2)-C(1)	179.5	O(1)-P1-C(1)	93.67(7)
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	177.2	O(2)-P2-C(22)	92.26(8)
C(11)-C(2)-C(1)-P1	113.4	<u>Bindungslängen (pm)</u>	
C(12)-C(21)-C(22)-P2	77.7	P1-N1	167.71(17)
C(2)-C(1)-P1-N(1)	166.2	P2-N2	167.59(17)
C(2)-C(1)-P1-O(1)	59.9	P1-O(1)	164.65(14)
C(21)-C(22)-P2-N(2)	63.1	P2-O(2)	166.16(15)
C(21)-C(22)-P2=(2)	168.2		

Vergleichbar mit dem Wert für Verbindung **18** (86.1°) liegt der interplanare Winkel hier für **21** bei 78.6°. Die beiden identisch substituierten Phosphoratome liegen jeweils außerhalb der Naphthyl-Ebenen mit den Torsionswinkeln C11-C2-C1-P1 113° und C12-C21-C22-P2 78°. Analog zur Struktur von **18** wurden unterschiedliche Konformationen entlang der P-C-Bindung beobachtet, woraus die Torsionswinkel C2-C1-P1-N1 166°, C2-C1-P1-O1 60° und C21-C22-P2-N2 63°, C21-C22-P2-O2 168° resultierten (Tab. 19).

Die beiden Phosphoratome zeigen identische Konfigurationen. Während das Stickstoffatom N2 eine planare Struktur aufweist, ist N1 vergleichsweise leicht pyramidal angeordnet und liegt daher nur 14.5 pm außerhalb der Ebene seiner α -Substituenten. Die Bindungswinkel von P1 und P2 sind jedoch tendenziell vergleichbar miteinander und weichen maximal nur um $\leq 1^\circ$ voneinander ab (Tab. 19). Die P-N-Bindungslängen sind verkürzt und liegen bei 167.7° pm (P1-N1) und 167.6 pm (P2-N2) [172, 221]. Dagegen wurde eine relativ gute Übereinstimmung der P-O-Bindungslängen P1-O1 164.65 pm und P2-O2 166.16 mit der Standardbindungslänge beobachtet [221]. Das Stickstoffatom scheint hier die P-O-Bindungslänge weniger zu beeinflussen als das elektroneivere Sauerstoffatom die P-N-Bindung im umgekehrten Fall.

Wie bereits für **10** und **11** wurden auch die Strukturen von **18** und **21** nach „Chem3D“ simuliert (Abschn. 3.2.2) [192]. Für die iterativ erhaltenen Strukturen und Daten war dabei eine gute Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturanalyse erkennbar. Abbildung 34 verdeutlicht dies exemplarisch an der berechneten Struktur von **18** (vgl. mit Abb. 32).

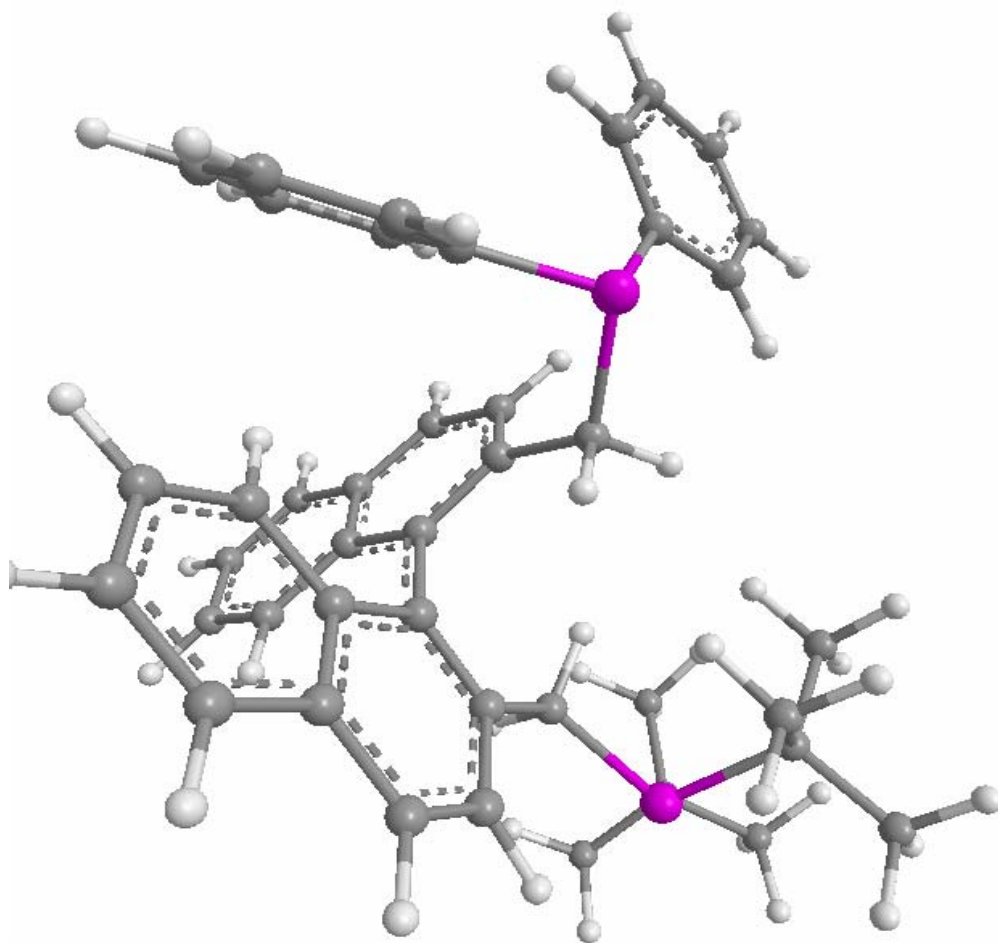
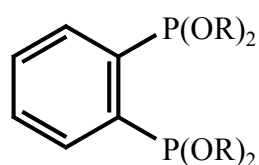


Abb. 34 Nach „Chem3D“ berechnete Struktur von **18**

Sowohl der interplanare Winkel mit 86.2° , die P-C-Bindungslängen mit P2-C41 182.5 pm und P1-C27 188.02 pm als auch sämtliche Bindungswinkel um die beiden unterschiedlich substituierten Phosphoratome P1 und P2 (z.B. C41-P2-C51 104.29° bzw. C23-P1-C27 111.17°) sind nahezu identisch mit den röntgenographisch ermittelten Daten (vgl. Tab. 18).

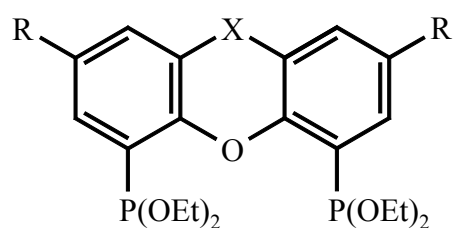
4.5 Versuche zur Synthese von Bisphosphonitliganden als Folgeprodukte von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Bis(diethylamino-phosphinomethyl) 22

Die Synthese von Bisphosphoniten wurde zuletzt bereits unter Abschnitt 4.2 einleitend beschrieben. In der Organophosphorchemie eignen sich einige Bisphosphonite wie z.B. **A** und **B** [195a, 197b, 222] (Schema 39) als wertvolle Ausgangsverbindungen für die Darstellung primärer Bisphosphine [223].



A

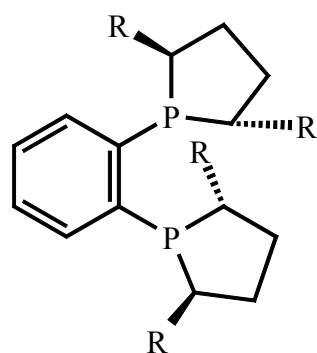
R = Me, Et



B

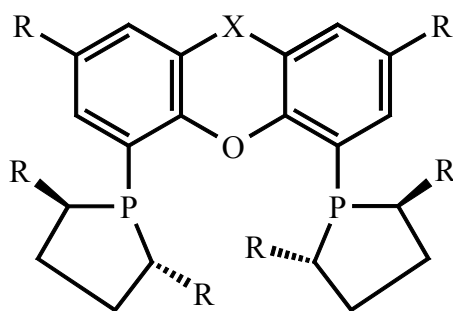
R = CH₃, X = S

R = H, X = C(CH₃)₂



C

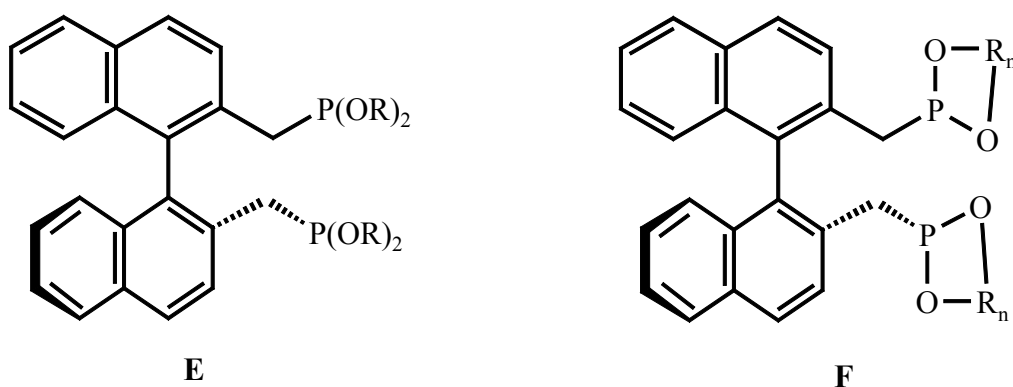
DuPHOS



D

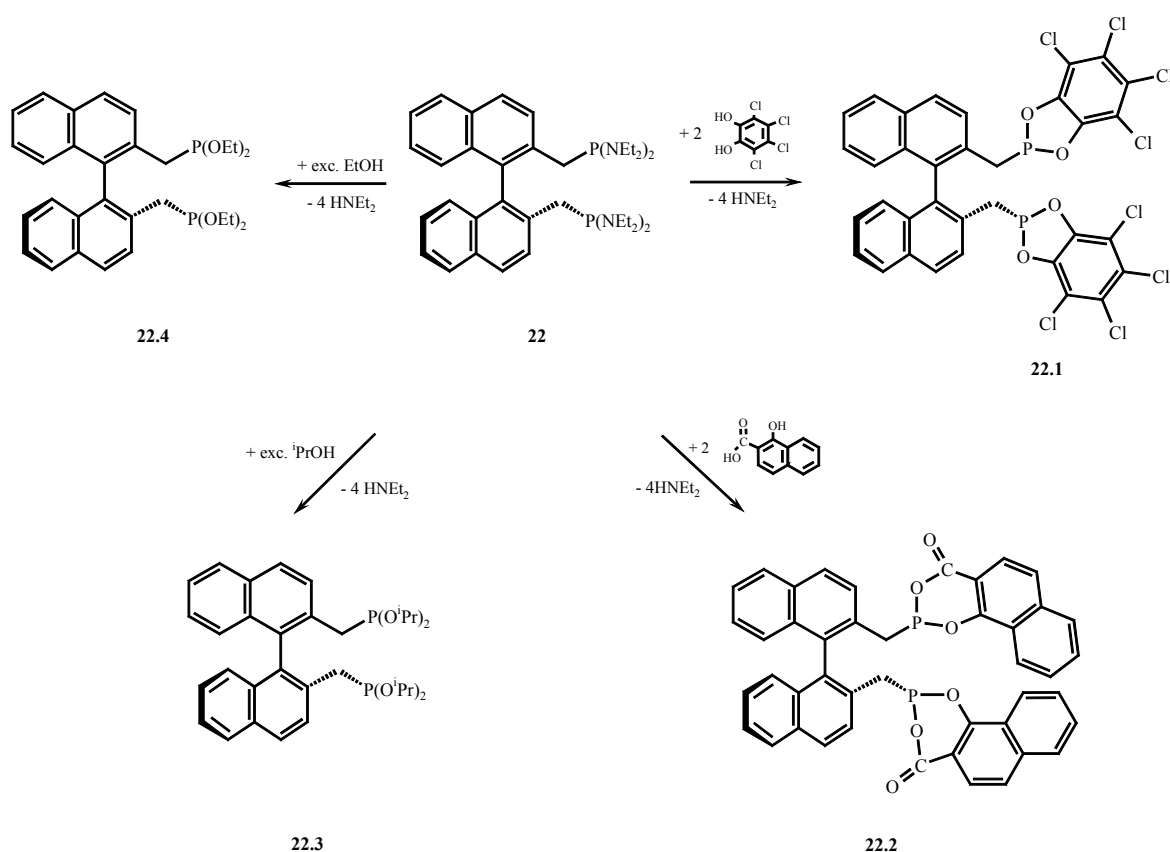
Schema 39

Diese machen wiederum chirale Bisphosphine wie u.a. DuPHOS (C) [224] und andere chirale und nichtchirale Liganden zugänglich [225]. Vielversprechende Bisphosphonitliganden des allgemeinen Typs **E** und **F** (Schema 40) mit verschiedenen acyclischen und cyclischen organischen Substituenten gelten als vielseitig einsetzbare Liganden in der Koordinationschemie und in der homogenen Katalyse. Gegenwärtig zählen Mono- und Bisphosphonite zu den effizientesten Liganden in der Rhodium katalysierten Hydrierung [213a, b], Hydrosylierung [213c] und Hydroformylierung isomerer, langkettiger n-Olefine [210c, 213d].



Schema 40 Bisphosphonitliganden mit acyclischen (R = z.B. Me, Et, iso-Pr) und cyclischen (R_n) organischen Substituenten

In diesem Zusammenhang wurden hier diverse Versuche zur Synthese weiterer Folgeprodukte wie **21** ausgehend aus dem Intermediat 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Bis(diethylaminophosphinomethyl) **22** (vgl. Abschn. 4.2, Schema 37) durchgeführt (Schema 41).

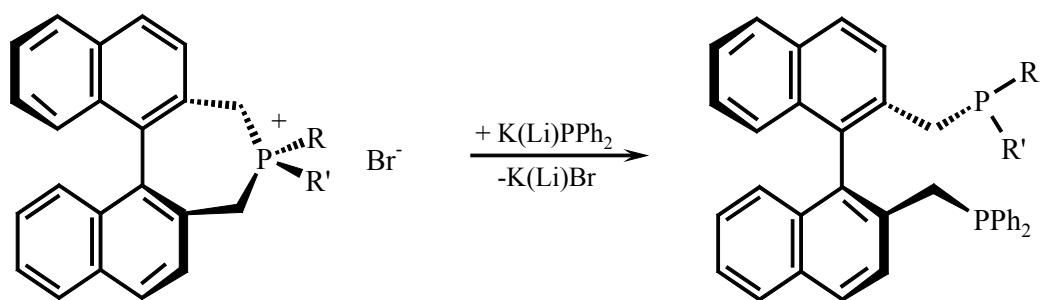


Schema 41 Versuche zur Synthese von cyclischen und acyclischen Bisphosphoniten

Wie man an den beiden Zielverbindungen **22.1** und **22.2** erkennen kann sind sterische Spannungen im Molekül unvermeidbar, so dass die gewünschte Reaktion in beiden Fällen ausblieb. Es wurde hierbei jeweils die Dihydroxy-Verbindung vorgelegt und mit **22** in CH₂Cl₂ bei 0°C versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Umkristallisationsversuchen aus Hexan und CH₂Cl₂/Hexan konnten lediglich jeweils P-haltige Nebenprodukte in kleinsten Mengen eines farblosen Feststoffes isoliert werden (Singulett bei $\delta_p = 158$ und 139), ohne aromatische Protonensignale im ¹H-NMR-Spektrum, was auf eine mögliche Fragmentierung und Hydroxylierung des Aminophosphins **22** deutet. Beim Versuch der Synthese von **22.3** und **22.4** wurde **22** bei 0°C mit einem zwanzigfachen Überschuss an Ethanol bzw. Isopropanol versetzt und 24h refluxiert. In beiden Fällen fielen als Reaktionsprodukte Öle an, aus denen nach Umkristallisation keine reinen Produkte isoliert werden konnten. Eine erfolgreichere

Umsetzung zu Bisphosphoniten des Typs **22.1** – **22.4** sollte jedoch bei der Optimierung bestimmter Reaktionsbedingungen in verschiedenen Reaktionsansätzen möglich sein.

Neben den in Schema 41 dargestellten Umsetzungen wurden eine Reihe von weiteren Folgereaktionen wie z.B. Komplexierungen durchgeführt. Nichtisolierte Verbindungen sollten zusätzlich auf diese Weise abgefangen werden. Beispielsweise blieben die gewünschten Ringöffnungsreaktionen von **23a** und **23b** mit LiPPh_2 und KPPh_2 unter Bildung der Bisphosphine **24a** und **24b** aus bzw. lieferten stark verunreinigte Öle (Schema 42).

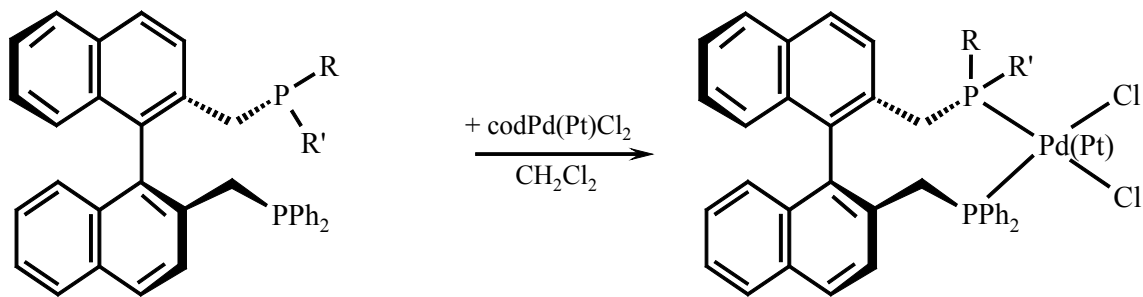


23a R = iso-Pr; R' = t-Bu

23b R = iso-Pr; R' = Ph

24a R = iso-Pr; R' = t-Bu

24b R = iso-Pr; R' = Ph



17 R = R' = Ph

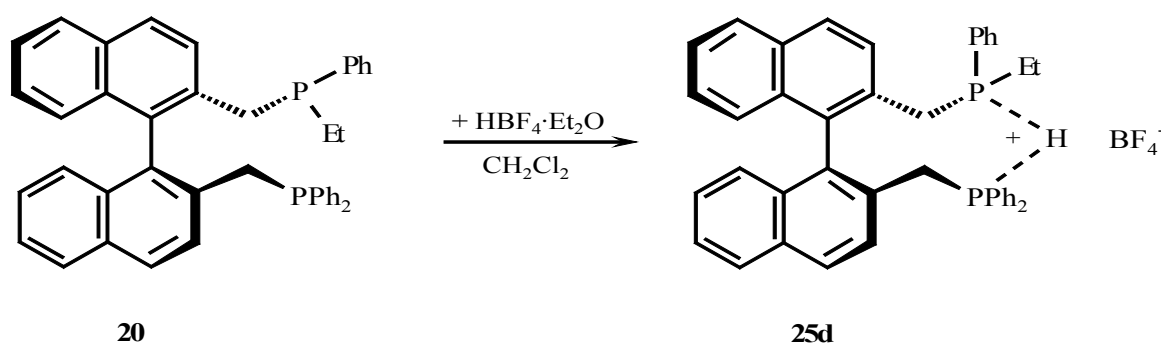
20 R = Ph; R' = Et

24a R = iso-Pr; R' = t-Bu

25a R = R' = Ph

25b R = Ph; R' = Et

25c R = iso-Pr; R' = t-Bu



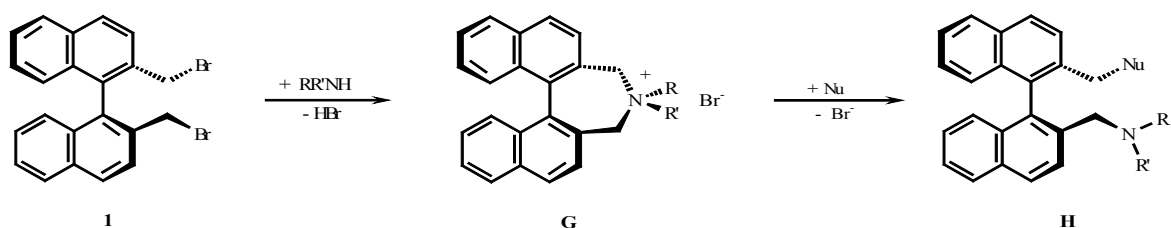
Schema 42 Komplexierungsversuche von **17**, **20** und **24a** mit codPd(Pt)Cl_2 und $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

24a sowie **17** und **20** wurden zur Komplexierung mit codPd(Pt)Cl_2 (cod = Cyclooctadien) umgesetzt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **25a** wurde ein Triplett bei $\delta_{\text{P}} = 10.8$ (2 Pt-Satelliten $^1J(\text{P,Pt}) = 1822 \text{ Hz}$) beobachtet [226]. Dagegen konnten **25b** und **25c** nicht isoliert werden. Der Komplexierungsversuch von **20** mit $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zur Bildung von **25d** endete möglicherweise in einer *asymmetrischen* Protonierung, da nur *eine* PH Kopplung bei $\delta_{\text{P}} = 35.5$ mit $^1J(\text{PH}) = 529 \text{ Hz}$ beobachtet wurde [227]. Das Produkt fiel auch hier als Öl an und konnte zur weiteren Charakterisierung nicht umkristallisiert werden.

4.6 Ausblick

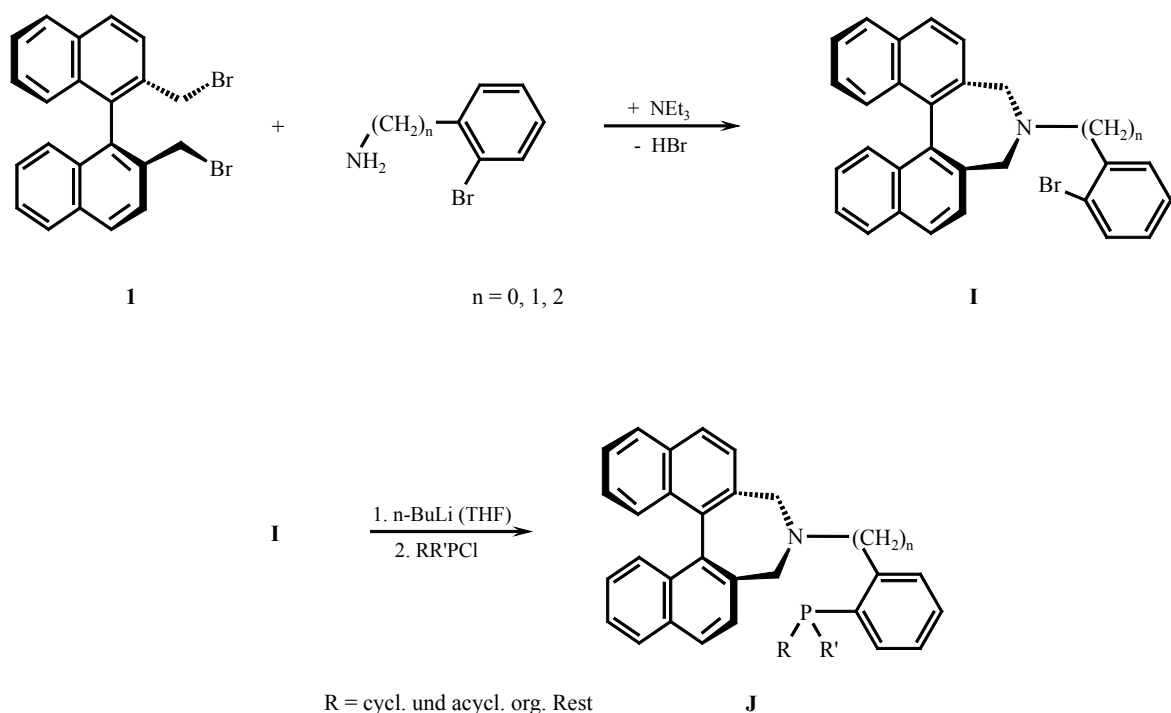
Die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesemethoden (Schema 35 und Schema 37) sind nur ein kleiner Ausschnitt aus zahlreichen Möglichkeiten zur Darstellung von 1,1'-Binaphthyl-(bis)phosphinen..

Wie bereits gezeigt können Ringschlussreaktionen zur Bildung von Stickstoff-Analogen der unter 3.3.3 (Abb. 31) beschriebenen Phosphepiniumsalzen [193a/b] führen (Schema 43). Die Öffnung der Ringe kann, entsprechend den Synthesen von **17** – **20** (Schema 35), mit geeigneten Nucleophilen (z.B. HPR_2 , LiPR_2) hemilabile Liganden vom Typ **H** liefern (Schema 43).



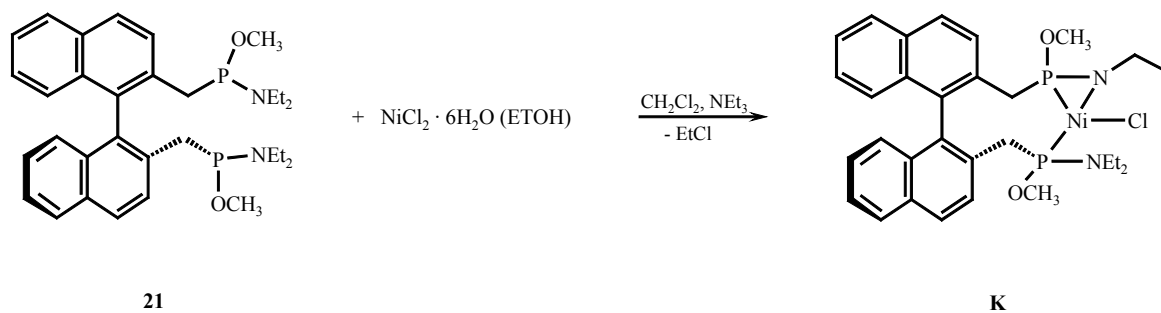
Schema 43 Synthese hemilabiler P,N-Liganden **H**, mit $Nu = \text{z.B. } -PPh_2, -PPR_2$ und $R, R' =$ cyclische und acyclische organische Reste [193a/b]

Derartig unsymmetrisch 2,2'-substituierte 1,1'-Binaphthyl-Verbindungen finden eine breite Anwendung in der homogenen Katalyse [202a, 228]. In einer aktuellen Arbeit wurde über einen neuartigen Zugang zu Ligandensystemen des MAP-Typs (MAP = 2'-Dimethylamino-2-(diphenylphosphinnyl)-1,1'-binaphthyl) via intramolekularer Staudinger Reaktion berichtet [228]. Eine weitere interessante Möglichkeit zur Synthese eines potentiellen P,N-Liganden bietet die in Schema 44 dargestellte Reaktionsfolge [229].



Schema 44

Liganden vom Typ **H** und **J** mit einer harten und weichen Koordinationstelle können mit geeigneten Metallsalzen eine Reihe von Komplexen bilden. Beispielsweise ist für **21** eine Umsetzung mit $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ denkbar, die zum Aufbau einer verzerrt quadratisch planaren Anordnung wie in **K** führt (Schema 45) [230].



Schema 45

5. Staudinger-Reaktionen von 1,8-Bis(diphenyl-/dimethyl-phosphino)naphthalin zur Synthese von Phosphinimiden; Einsatz von Phosphinimiden als hemilabile Liganden

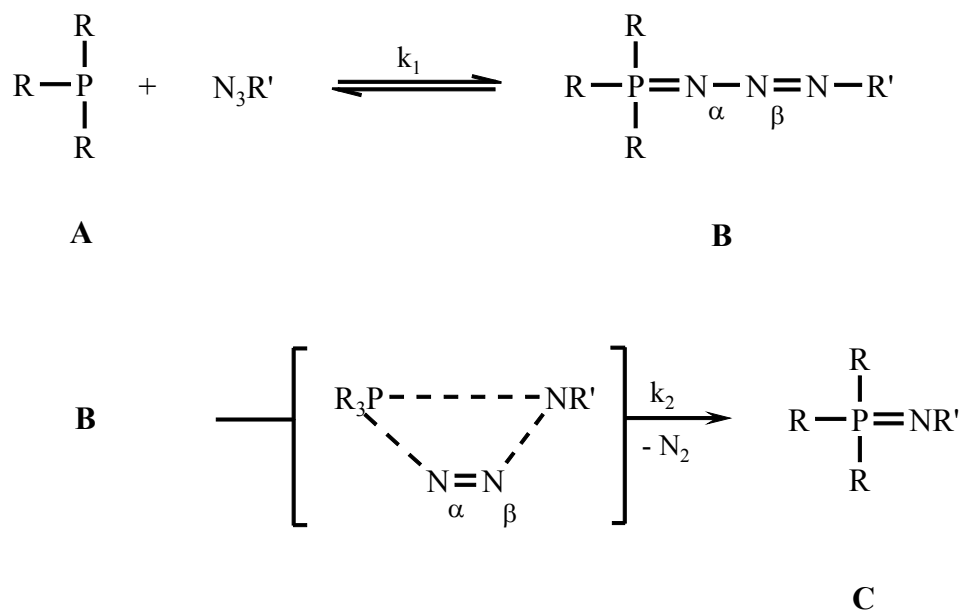
5.1 Einführung

Auf die Bedeutung und das anhaltende Interesse an hemilabilen Liganden wurde in den zuvor behandelten Kapiteln am Beispiel von Binaphthyl-Systemen wiederholt hingewiesen. Hier soll das synthetische Potential der Staudinger-Reaktion zur Bildung von Phosphinimiden mit einem Naphthalin-Kern genutzt werden, die als weitere Vertreter in die Klasse hemilabiler Liganden einzuordnen sind. Seit der Einführung dieses Ligandentyps in die Koordinationschemie und in die homogene Katalyse Ende der 70er Jahre [231] ist das Interesse an „gemischten“ Donorliganden kontinuierlich gestiegen [232]. Die Liganden verfügen über zwei unterschiedliche Donorzentren, bestehend aus einem „weichen“ Donoratom mit starker Bindungsaffinität zu „weichen“ Übergangsmetallen wie Rh(I), Pt(II) oder Ru(II), und einem „harten“ Donoratom mit einer vergleichsweise schwächer ausgeprägten, labilen koordinativen Bindung zum Metall. Infolgedessen kommt es zur Dissoziation am labileren Donatorzentrum und somit zu einer freien Koordinationsstelle für die Bindung des Substrats [233]. Als ein Beispiel hierfür seien die Rhodiumkomplexe bei der Hydroformylierung von Olefinen genannt [234].

Neben den Phosphinimiden mit einer P=N-Doppelbindung zählen auch Monochalcogenide von Bisphosphinen des Typs $R_2P-Y-P(:X)R'_2$ ($X = O, S, Se$; $Y =$ z. B. $(CH_2)_n, NR$) zur Gruppe zweizähniger, hemilabiler Liganden [235 - 237]. Ferrocen und Cyclohexan sind u.a. in der Literatur beschriebene Beispiele für Brückensysteme Y [238]. Verbindungen mit einer Naphthalin-Brücke wurden ebenfalls als Liganden-Rückgrat in einem System vom Typ $1-RR'P-(C_{10}H_6)-8-P(:E)RR'$ ($E = O, S, Se, NR''$; $C_{10}H_6 =$ Naphthalin)

ausführlich untersucht [239]. Während Bisphosphine mit Übergangsmetallen *stabile*, *sechsgliedrige* Chelatringe bilden [240], reagieren entsprechende Monochalcogenide der Bisphosphine zu *labilen*, *siebengliedrigen* Chelaten, die für katalytische Umsetzungen in besonderer Weise geeignet sind [234].

Eine labile Koordinationsstelle in 1,8-Bis(phosphino)naphthalin-Systemen kann ebenfalls durch Umsetzung mit Alkyl- oder Arylaziden unter Bildung von 1,8-naphthalin-verbrückten Monophosphinimiden eingebaut werden. Dieser von H. Staudinger und J. Meyer erstmals 1919 am Beispiel der Umsetzung von Phenylazid mit Triphenylphosphin unter Bildung von Triphenyl-N-phenylphosphinimid und Abspaltung von N₂ beschriebene Reaktionstyp wird als synthetisch wichtige „Staudinger-Reaktionen“ bezeichnet [20, 21, 160]. Nach dem Staudinger-Reaktionsmechanismus wird eine Zweistufenreaktion angenommen, der im ersten Schritt die elektrophile Addition eines Azids an ein σ³λ³-Phosphoratom eines Phosphins unter Bildung eines Phosphazids vorsieht (Schema 46).



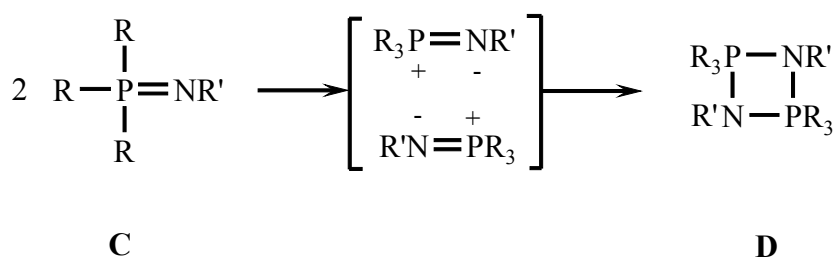
Schema 46 Mechanismus der Staudinger-Reaktion

Kinetisch betrachtet können Phosphazide **B** nur isoliert werden, wenn die Geschwindigkeitskonstante k_2 gegenüber k_1 hinreichend klein [20] und **B**

thermodynamisch ausreichend stabil ist. Das Phosphinimid **C** wird schließlich über einen viergliedrigen Übergangszustand unter Abspaltung von molekularem Stickstoff gebildet. Aus NMR-Experimenten mit ^{15}N -Markierung ist bekannt, dass die zum Phosphor α - und β -ständigen Stickstoffatome in **B** abgespalten werden [241].

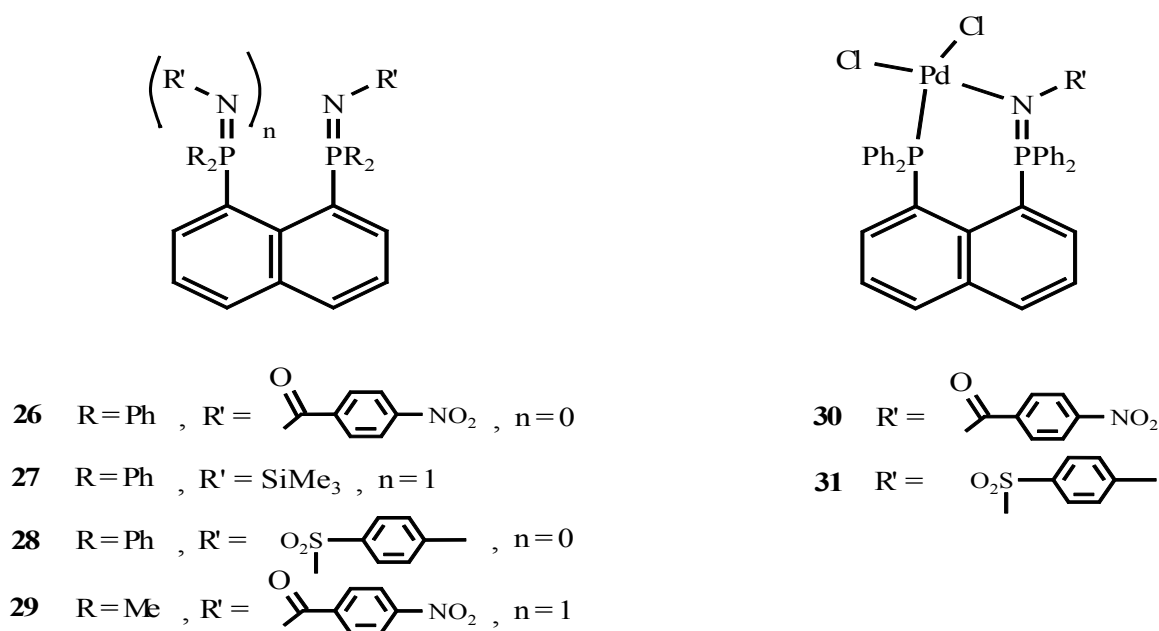
Grundsätzlich lassen sich Phosphinimide **C** jedoch auch nach A. V. Kirsanov (1950) durch Umsetzung von bestimmten Phosphorchloriden wie z. B. PCl_5 bzw. R_3PCl_2 ($\text{R} = \text{Alkyl}$) mit primären Aminen unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Chlorwasserstoff darstellen [242].

Bei ausreichender Nucleophilie des Stickstoffatoms, Elektrophilie des Phosphoratoms und geringer sterischer Hinderung durch die Reste R , R' können zwei Phosphinimid-Moleküle **C** unter Bildung eines Diazadiphosphetidins **D**, mit alternierenden N- und P-Atomen im Vierring, dimerisieren [161] (Schema 47).



Schema 47

Für die in dieser Arbeit synthetisierten zweizähligen Phosphinimide mit einem Naphthalin-Rückgrat kann eine derartige Dimerisierung schon aufgrund des hohen Raumanspruchs der Naphthyl- und Phenylgruppen ausgeschlossen werden. Die hier nach Staudinger dargestellten Mono- ($n = 0$) und Di- ($n = 1$) Phosphinimide sind im folgenden Schema 48 zusammengefasst.



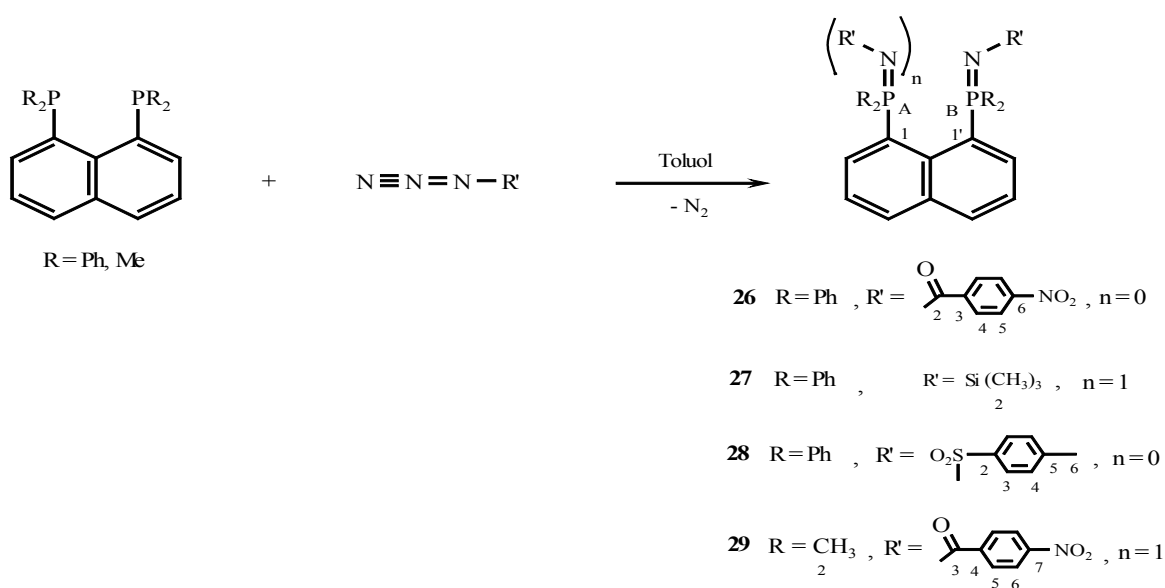
Schema 48

Eine zweifache Staudinger-Reaktion wurde jeweils bei der Darstellung der weniger sperrigen P-dimethylsubstituierten (R = Me) und N-trimethylsilylsubstituierten (R' = SiMe₃) *Di*-Phosphinimide **27** und **29** beobachtet.

Die beiden hemilabilen Liganden **26** und **28** lieferten darüber hinaus die Palladiumkomplexe **30** und **31** (Schema 48). Die durch Röntgenstrukturanalyse bestätigte P,N-Koordination von Palladium ist ein weiteres Beispiel für eine erfolgreiche Koordinationschemie hemilabiler Liganden mit „gemischten“ Donatorliganden. Die Komplexierung dieser Liganden an weitere „weiche“ Übergangsmetalle wie Pt(II), Ru(II) und insbesondere Rh(I) lassen auf eine mögliche Anwendung in der Katalyse schließen.

5.2 Synthese und Charakterisierung der 1,8-Bis(di-phenyl/methyl-phosphinimido)naphthalin-Derivate 26 – 29

Den allgemeinen, nach Staudinger beschriebenen, Reaktionsweg (Schema 46) gibt das folgende Schema 49 für die Synthese der Phosphinimide 26 – 29 wider.



Schema 49

Wie zu erwarten, wurden die intermediären Phosphazide vom Typ **B** (Schema 46) und die infolge von Dimerisierung der Phosphinimide **C** erhältlichen Diazadiphosphetidine **D** in keinem der Fälle beobachtet.

Die bei den Reaktionen eingesetzten verschiedenen organischen Azide sollten bei Umsetzung mit einem gegebenen Bisphosphin wie 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin dppn einen jeweils unterschiedlichen Einfluß auf die Ausbeute, den Reaktionsverlauf und die Reaktivität ausüben können. p-Nitrobenzoylazid und p-Tolylsulfonsäureazid zeigten dabei mit sowohl negativen mesomeren (-M-Effekt) als auch negativen induktiven Effekten (-I-Effekt), trotz gleichzeitig vorhandenen relativ großem Raumbedarfs, eine im Vergleich zu Trimethylsilylazid höhere Elektrophilie und somit auch höhere Reaktivität.

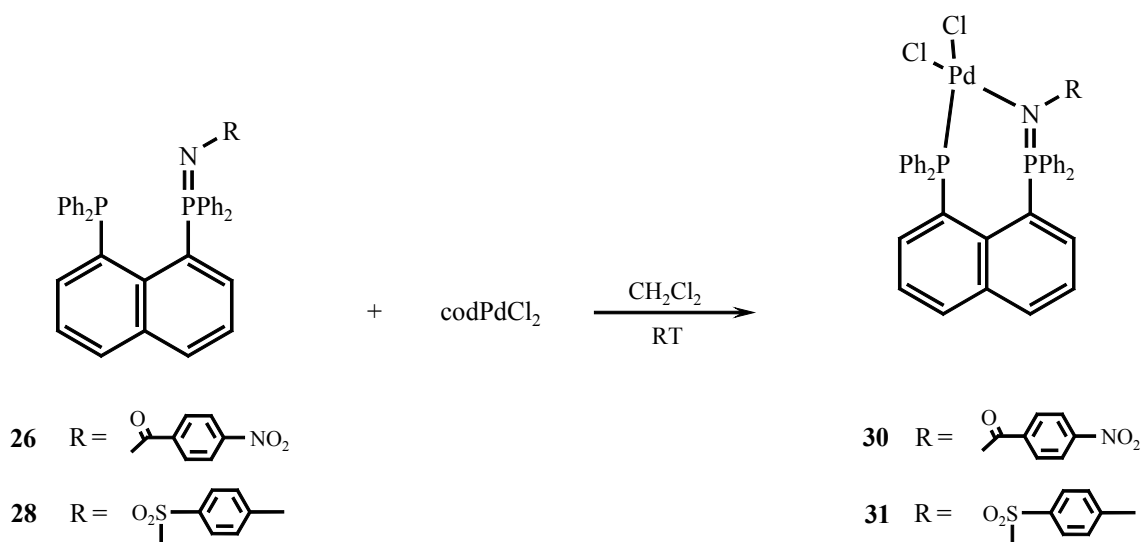
Zur Durchführung der Umsetzungen wurde jeweils dppn in Toluol suspendiert und bei 0°C äquimolar mit den jeweiligen Aziden versetzt. Während die Reaktionen mit p-Nitrobenzoyl- und p-Tolylsulfonsäureazid bei 50 – 60°C innerhalb von 24h relativ glatt verliefen, wurden beim Einsatz von Trimethylsilylazid ein Überschuss der Azidkomponente und eine erhöhte Reaktionsdauer sowie Reaktionstemperatur (80°C) benötigt. Die relativ zu Alkylaziden geringer ausgeprägte Reaktivität des Trimethylsilylazids ist hinlänglich bekannt [243]. Die Reaktionsrückstände wurden nach der Aufarbeitung aus CH₂Cl₂/Et₂O (1:1) umkristallisiert und die so erhaltenen gelben bis gelbroten Feststoffe mit mäßigen Ausbeuten von 30–65% isoliert, wobei erwartungsgemäß für das trimethylsilylsubstituierte Phosphinimid **27** der geringste (30%) und für **26** der größte Wert (65%) bestimmt wurde. Die geringeren Ausbeuten erklären sich dabei teilweise durch die Bildung zahlreicher, unidentifizierter Nebenprodukte im Reaktionsgemisch.

Trotz der geringeren Reaktivität von Trimethylsilylazid wurde aufgrund des vergleichsweise geringeren Raumanpruchs, nach erfolgter *zweifacher* Staudinger-Reaktion nur in einem Fall mit dppn das *Di*-Phosphinimid **27** gebildet. Eine Abhängigkeit von der Substitution am Phosphoratom wurde beim sterisch weniger anspruchsvollen 1,8-Bis(dimethylphosphino)naphthalin dmpn beobachtet. Hier wurde die Bildung des p-Nitrobenzoyl-*di*-substituierten Phosphinimids **29** beobachtet, da der Einfluß des raumerfüllenden Azids durch die Anwesenheit der weniger sperrigen Dimethyl-Gruppe am Phosphor nicht zum Tragen kommt.

5.2.1 Umsetzung der Phosphinimide **26** und **28** mit codPdCl₂; Synthese der Pd-Komplexe **30** und **31**

Auf den möglichen Einsatz der Monophosphinimide **26** und **28** als hemilabile Liganden durch P,N-Koordination zur Bildung von Übergangsmetall-Komplexen als effiziente Katalysatoren für ausgewählte enantioselektive Synthesen wurde bereits in der Einführung unter 5.1 hingewiesen [231-234]. Neben der Bildung von Rhodium- und Platin-Komplexen ist nach dem „weich-weich“-Konzept [233] eine P,N-Koordination mit Palladium-Verbindungen eine zur Veranschaulichung denkbare und vergleichsweise günstigere

Alternative. Hierzu wurden die p-Nitrobenzoyl- und p-Tolylsulfonäure-substituierten Phosphinimide **26** und **28** nahezu äquimolar mit codPdCl_2 (cod = Cyclooctadien) bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 unter Bildung der Pd-Komplexe **30** und **31** umgesetzt (Schema 50).

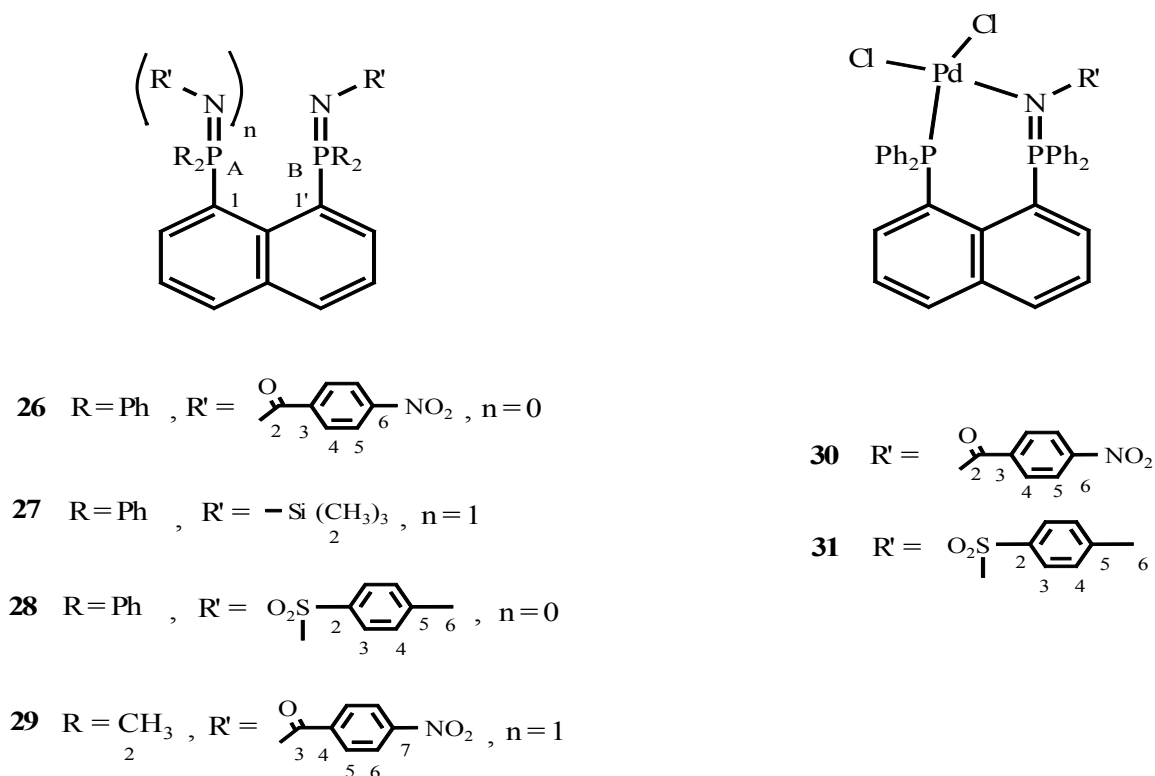


Schema 50

Die nach einstündiger Reaktionszeit und Aufarbeitung erhaltenen Öle von **30** und **31** wurden schließlich in einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und Hexan (1:1) bei -20°C zur Kristallisation gebracht. Während von Verbindung **30**, bereits aus diesem Ansatz, analysegeeignete Einkristalle in Form gelber Nadeln erhalten wurden (71% Ausbeute), führte die Methode im Fall von **31** lediglich zu einem gelben Feststoff (30% Ausbeute). Schließlich brachte jedoch auch hier die weitere Umkristallisation aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ durch langsames Verdunsten der flüchtigeren Lösungsmittelkomponente die Bildung von gelben, nadelförmigen Einkristallen der Verbindung **31**.

5.2.2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von 26 - 31

Die Phosphinimide 26 – 29 und die Palladium-Komplexe 30 und 31 wurden ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Zur differenzierten und übersichtlichen Diskussion der erhaltenen NMR-Daten wird die zugrundeliegende Numerierung der Kohlenstoffatome in den Verbindungen 26 – 29 bzw. 30 und 31 zusammenfassend im folgenden Schema 51 veranschaulicht.



Schema 51

Für die einfach substituierten Monophosphinimide 26, 27 und die Komplexe 30, 31 wurden erwartungsgemäß jeweils scharfe Dubletts für die inäquivalenten Phosphoratome P_A und P_B in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet. Aufgrund der räumlichen Nähe der *peri*-Substituenten in 1,8-Naphthalin-Systemen und der Größe der erhaltenen P,P-

Kopplungskonstanten sind die Dubletts auf eine „through-space“-Kopplung zwischen den λ^3 und λ^5 -Phosphoratomen zurückzuführen [244]. Die δ_P -Werte für die λ^3 -Phosphoratome der Verbindungen **26** und **28** (P_A) wurden dabei bei hohem Feld (−8.4 und −13.2 ppm), die für λ^5 (P_B) dagegen tieffeldverschoben bei $\delta_P = 32.1$ und 21.4 gefunden [245]. Die entsprechenden Kopplungskonstanten liegen hier zwischen $J(PP) = 19.6$ und 37.5 Hz (Tab. 20).

Tabelle 20 Ausgewählte ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Phosphinimide **26** – **29** und der Imidokomplexe **30**, **31**

	$\delta_P(P_A)$ J_{PP}	$\delta_P(P_B)$ J_{PP}	$\Delta\delta_P$ ($P_{A/B}$)	δ_H	δ_C
26	−13.20(d) 19.6 Hz	32.10(d) 19.8 Hz		6.41 – 8.45 (mc) arom. H	122.43 – 139.83 (mc) arom. C
27	38.8(s)	38.8(s)		6.59 – 8.18 (mc) arom. H	127.10 – 141.66 (mc) arom. C
28	−8.38(d) 37.5 Hz	21.39(d) 24.2 Hz		6.37 – 8.41 (mc) arom. H 2.18 (s) $\underline{\text{CH}_3}$	125.86 – 143.70 (mc) arom. C 21.24 (s) $\underline{\text{CH}_3}$
29	33.47(s)	33.47(s)		7.25 – 8.69 (mc) arom. H 1.93 (d), $\underline{\text{CH}_3}$ $^2J(\text{PH}) = 13.1$ Hz	123.0 – 149.25 (mc) arom. C 17.35 (d), $\underline{\text{CH}_3}$ $^1J(\text{PC}) = 66.6$ Hz
30	43.0(d) 7.8 Hz	47.15(d) 7.9 Hz	56.2 (P_A) 15.1 (P_B)	6.22 – 8.53 (mc) arom. H	116.62 – 149.32 (mc) arom. C
31	36.92 8.8 Hz	38.55 8.9 Hz	45.3 (P_A) 17.2 (P_B)	6.16 – 8.50 (mc) arom. H 2.07 (s), $\underline{\text{CH}_3}$	120.57 – 152.72 (mc) arom. C

a) CDCl_3 als Lösungsmitteln mit 85%iger H_3PO_4 als externer Standard, $\delta_P = 0$; s = Singulett; d = Dublett; mc = komplexes Multiplett; J_{PP} = P,P-Raum-Kopplung.

b) $\Delta\delta_P(P_{A/B}) = \delta(P_{A/B} \text{ Komplex}) - \delta(P_{A/B} \text{ freier Ligand})$

Die Signale für P_A und P_B in den Komplexen **30** und **31** sind mit $\delta_P = 36.9 - 47.15$ im Vergleich zu den Werten der freien Liganden ebenfalls tieffeldverschoben. Ihre Kopplungskonstanten sind von ähnlicher Größe und liegen im Bereich von $J(PP) = 7.8 - 8.9$ Hz, weisen jedoch, relativ zu **26** und **28**, deutlich geringere J -Werte für die *peri*-P,P-Kopplungen auf. Aus der Literatur ist eine allgemeine empirische Beziehung des Typs $\Delta\delta_P = \delta_P(\text{Komplex}) - \delta_P(\text{freier Ligand}) = A \cdot \delta_P(\text{freier Ligand}) + B$ für die Vorhersage von δ_P -Werten von Alkyl- und Aryl-Phosphinliganden in Metallkomplexen bekannt [246]. Die Konstanten A und B hängen vom Metall, dem Komplextyp sowie den übrigen Liganden ab. Bei cyclischen Phosphinliganden wie **30** und **31** wird ein sogenannter Ringbeitrag $\Delta\delta_R$ (Chelat-Beitrag) zum Komplexbildungsshift vorgeschlagen. Dieser ergibt sich aus der Differenz der Koordinationsverschiebungen von Komplexen mit cyclischen und ähnlichen *nichtcyclischen* Liganden ($\Delta\delta_R = \Delta\delta_P(\text{cyclischer Komplex}) - \Delta\delta_P(\text{nichtcyclischer Komplex})$) [247]. Vergleicht man die beiden korrespondierenden Ligand/Komplex-Paare **26** und **30** bzw. **28** und **31** miteinander, so fällt für die λ^3 -P_A-Atome nach der Komplexbildung eine weitaus stärkere Tieffeldverschiebung auf als für die koordinativ unveränderten λ^5 -P_B-Atome (P_A: $\Delta\delta_P = 56.2$ in **26/30** bzw. $\Delta\delta_P = 45.3$ in **28/31**; P_B: $\Delta\delta_P = 15.1$ bzw. $\Delta\delta_P = 17.2$) (Tab. 20).

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren zeigen hauptsächlich komplex überlagerte Signalsätze für aromatische Protonen und Kohlenstoffatome im jeweils tiefen Feld (Tab.20). Die P_A- und P_B-ständigen Phenylgruppen sind aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Umgebung und der daraus resultierenden gehinderten Rotation um die P_B-C(Phenyl)-Bindung verglichen mit dppn nicht mehr identisch. Für eine genauere Zuordnung der unterschiedlichen aromatischen Protonen und Kohlenstoffatome in einem komplexen System dieser Art bieten sich besondere NMR-Korrelationsexperimente an (z.B. 2D; C,H-COSY, COLOC etc.). Für die ebenfalls P-ständigen und weniger sperrigen Methylprotonen und Methyl-Kohlenstoffatome im Diphosphinimid **29** wurden dagegen eindeutig identifizierte Signale und Kopplungskonstanten beobachtet (Tab. 20).

5.3 Röntgenstrukturanalysen von 26, 30 und 31

5.3.1 Röntgenstrukturanalyse von 26

Geeignete Einkristalle der Verbindung 26 wurden bei -20°C aus einer Lösung in CH_2Cl_2 isoliert und röntgenographisch untersucht. Die daraus erhaltene Kristallstruktur von 26 der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle gibt Abbildung 35 wieder. Eine Zusammenstellung diskussionsrelevanter Strukturdaten von 26 enthält Tabelle 21.

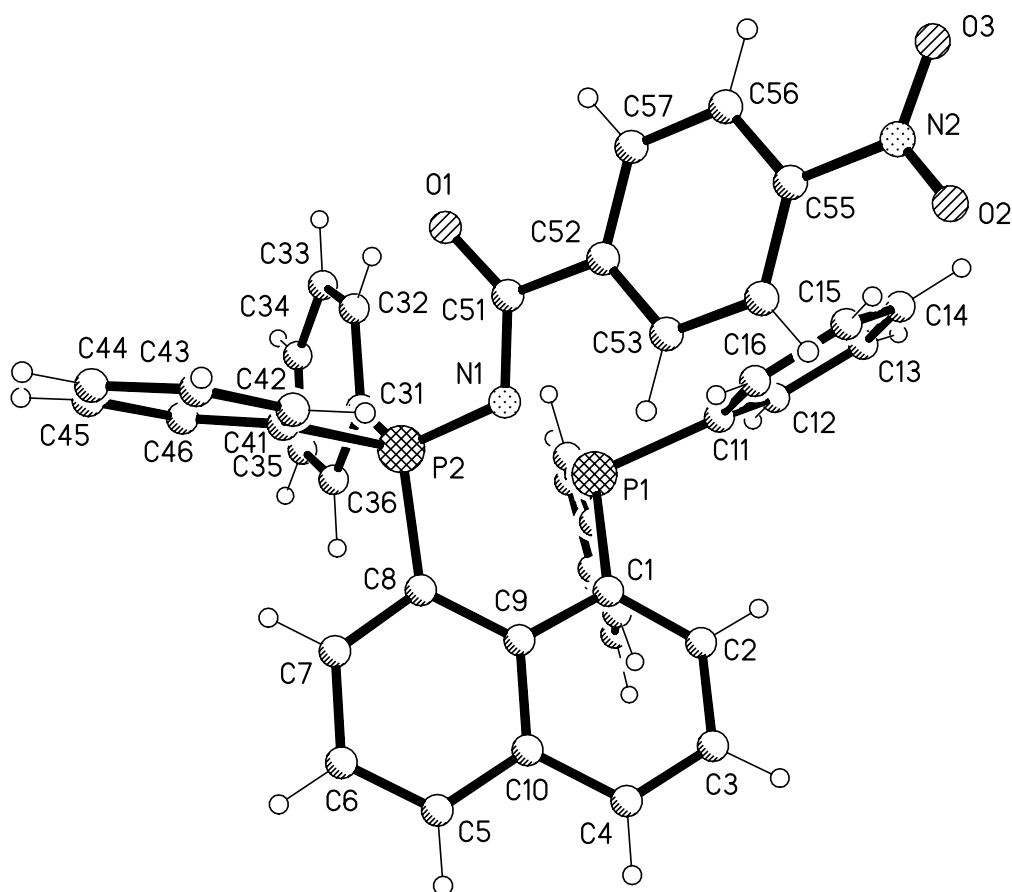


Abb. 35 Die Molekülstruktur von 26 im Kristall

Tabelle 21 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie Bindungslängen von **26**

<u>Torsionswinkel (°)</u>		<u>Bindungswinkel (°)</u>	
P(1)-C(1)···C(8)-P2	-32.3	C(1)-P(1)-C(21)	101.85(6)
P(1)-C(1)-C(9)-C(8)	-22.1	C(1)-P(1)-C(11)	102.83(6)
P(2)-C(8)-C(9)-C(1)	-16.0	C(21)-P(1)-C(11)	102.16(6)
C(2)-C(1)-C(9)-C(8)	166.8	C(2)-C(1)-P(1)	119.85(10)
C(7)-C(8)-C(9)-C(1)	173.7	C(9)-C(1)-P(1)	120.38(9)
<u>Bindungslängen (pm)</u>		C(2)-C(1)-C(9)	119.16(11)
		C(1)-C(2)-C(3)	122.45(12)
P(1)-C(1)	183.27(13)	C(41)-P(2)-C(31)	103.53(6)
P(1)-C(21)	183.30(13)	C(41)-P(2)-C(8)	106.94(5)
P(1)-C(11)	183.42(12)	N(1)-P(2)-C(41)	108.12(6)
P(2)-N(1)	162.08(10)	N(1)-P(2)-C(31)	124.11(6)
P(2)-C(41)	182.04(13)	C(7)-C(8)-C(9)	119.19(1)
P(2)-C(8)	182.10(12)	C(7)-C(8)-P(2)	115.20(9)
P(2)-C(31)	182.14(13)	C(9)-C(8)-P(2)	124.95(9)
C(1)-C(2)	138.45(17)	C(1)-C(9)-C(8)	126.22(11)
C(1)-C(9)	143.43(17)	<u>Out-of-plane Verzerrung (pm)</u>	
C(7)-C(8)	138.48(16)	P1	71
C(8)-C(9)	145.15(17)	P2	-62

Die sterische Überladung des Moleküls der Verbindung **26** bewirkt einige interessante Verzerrungen und Verdrängung von Atomgruppen bis hin zu erheblichen Deformationen des planaren Naphthalin-Kerns. Infolge der außerordentlichen Nähe sperriger Gruppen an den *peri*-ständigen Phosphoratomen kommt es sowohl zu *in-plane*-als auch *out-of-plane*-Verzerrungen, bezogen auf das ideal-planare Naphthalin-Ringsystem. Die λ^3 - und λ^5 -Phosphorsubstituenten befinden sich mit einem P1···P2-Abstand von 318.3 pm in enger Nachbarschaft.

Die Verzerrung im Naphthyl-Gerüst wird besonders deutlich durch die gegenseitige Verdrängung der Phosphorgruppen in entgegengesetzte Richtungen aus der Naphthyl-Ebene heraus (P1: 71 pm, P2: -62 pm). Anhand der Torsionswinkel P1-C1···C8-P2 -32.3° , P1-C1-C9-C8 -22.1° und P2-C8-C9-C1 -16.0° wird die Verzerrung zusätzlich erkennbar (Tab. 21). Die Auswirkungen der sterischen Spannungen machen sich ebenfalls durch die Aufweitung und Deformation der Winkel P1-C1-C9 120.38° , P2-C8-C9 124.95° und C1-C9-C8 126.22° *innerhalb* der Ebene bemerkbar. Begleitend und als Folge von Spannungen

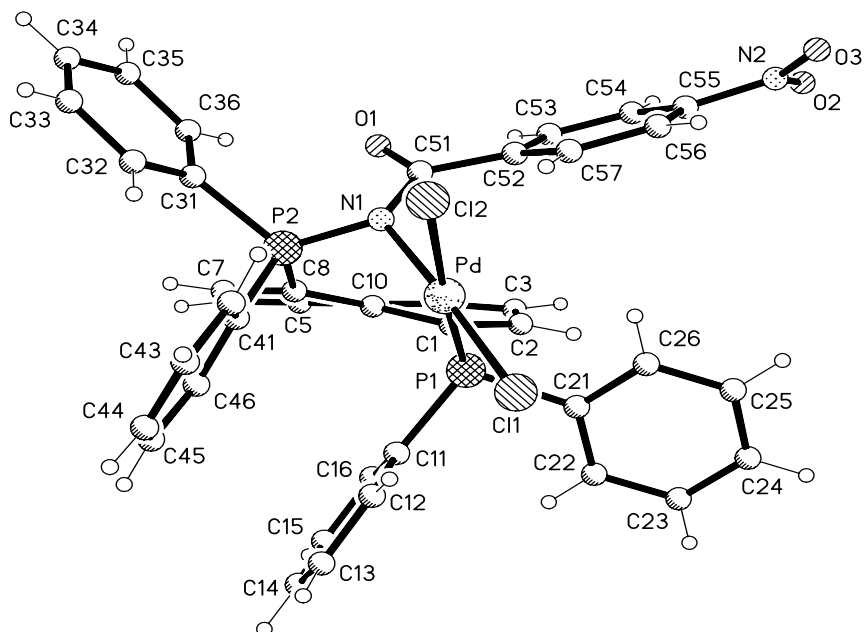
der Phosphino- und Phosphinimido-Gruppen treten weitere starke Verzerrungen innerhalb des Naphthylkerns auf, die sich ähnlich wie bei P1 und P2 in einer *out-of-plane*-Anordnung der *peri*-Kohlenstoffatome C1 und C8 äußert (C1: 15 pm, C8: -12 pm). Die Torsionswinkel C2-C1-C9-C8 166.8° bzw. C7-C8-C9-C1 173.7° lassen derartige Deformationen ebenfalls gut erkennen.

Das verzerrt pyramidal koordinierte Phosphoratom P2 zeigt voneinander teilweise stark abweichende Bindungswinkel. Während der kleinste Winkel bei C41-P2-C31 103.53° liegt, beträgt der größte N1-P2-C31 124.11° und setzt sich mit diesem Wert deutlich von den anderen ab (Tab. 21). Für das pyramidal, Diphenyl-substituierte Phosphoratom P1 wurden einheitliche Werte um 102° beobachtet. Die Phenyl-Gruppen an P1 und P2 stehen jeweils nahezu senkrecht aufeinander.

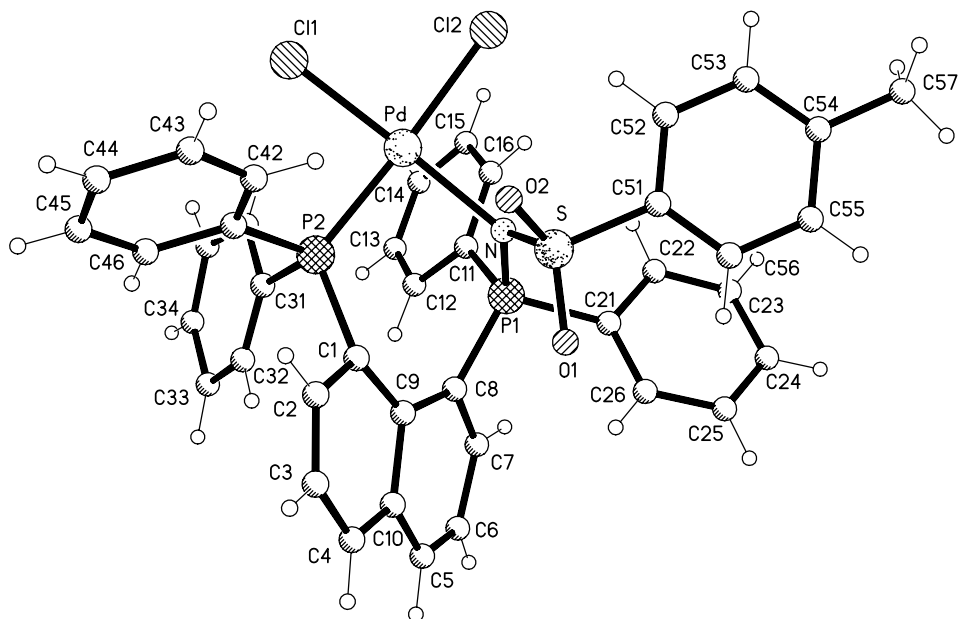
Die P-C(Phenyl)- bzw. P-C(Naphthyl)-Bindungslängen liegen bei P1 um 183 pm und bei P2 um 182 pm (Tab. 21) und entsprechen somit annähernd den Standardbindungslängen [172]. Dagegen führt die Elektronendelokalisation mit der C=O-Bindung zu einer Abweichung des P=N-Bindungsabstandes P2=N1 162.08 pm von der Standardbindungslänge für P=N-Doppelbindungen (155 pm) [172]. Die unsymmetrische Substitution der Phosphoratome wirkt sich ebenfalls auf die unterschiedlichen Bindungslängen C8-C9 145.15 pm und C1-C9 143.43 pm aus. Diese weichen wiederum erheblich von den benachbarten Bindungslängen C1-C2 138.45 pm und C7-C8 138.48 pm ab.

5.3.2 Röntgenstrukturanalysen der Komplexe **30** und **31**

Die Koordinationschemie hemilabiler Liganden hat in der Vergangenheit zur Bestimmung zahlreicher Strukturen von Übergangsmetall-Komplexen geführt [231-234]. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der beiden Pd-Komplexe **30** und **31** lassen sich ihre Molekülstrukturen vergleichend diskutieren. Verbindung **30** kristallisierte wie **26** in der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle; von **31** dagegen wurden Einkristalle der Raumgruppe P2₁/n des monoklinen Kristallsystems mit 6 Formeleinheiten pro Elementarzelle erhalten. Die Abbildungen 36 und 37 zeigen die Molekülstrukturen von **30** und **31** im Kristall mit den entsprechenden Strukturdaten zum Vergleich in den Tabellen 22 und 23.

Abb. 36 Die Molekülstruktur von **30** im KristallTabelle 22 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie Bindungslängen von **30**

Torsionswinkel (°)		Bindungswinkel (°)	
P(1)-C(1)···C(8)-P(2)	46.2	C(1)-P(1)-C(21)	104.76(13)
P(1)-C(1)-C(9)-C(8)	25.4	C(1)-P(1)-C(11)	103.10(12)
P(2)-C(8)-C(9)-C(1)	30.1	C(21)-P(1)-C(11)	105.31(13)
C(2)-C(1)-C(9)-C(8)	-167.9	C(11)-P(1)-Pd	115.41(10)
C(7)-C(8)-C(9)-C(1)	-164.9	C(21)-P(1)-Pd	110.30(9)
Bindungslängen (pm)		C(1)-P(1)-Pd	116.80(9)
P(1)-C(1)	183.8(3)	C(2)-C(1)-P(1)	115.50(2)
P(1)-C(21)	181.6(3)	C(9)-C(1)-P(1)	124.60(2)
P(1)-C(11)	181.5(3)	P(1)-Pd-Cl(2)	175.88(3)
P(2)-N(1)	166.2(1)	C(41)-P(2)-C(31)	100.0(2)
P(2)-C(41)	179.5(3)	C(41)-P(2)-C(8)	109.50(15)
P(2)-C(8)	180.2(3)	N(1)-P(2)-C(41)	109.25(13)
P(2)-C(31)	185.9(5)	N(1)-P(2)-C(31)	117.4(2)
C(1)-C(2)	138.2(4)	C(7)-C(8)-C(9)	119.90(3)
P(1)-Pd	223.26(7)	C(7)-C(8)-P(2)	114.90(2)
Pd-Cl(1)	229.39(7)	C(9)-C(8)-P(2)	123.70(2)
Pd-Cl(2)	240.11(7)	C(1)-C(9)-C(8)	127.50(2)
		C(2)-C(1)-C(9)	118.6(2)

Abb. 37 Die Molekülstruktur von **31** im KristallTabelle 23 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie Bindungslängen von **31**

Torsionswinkel (°)		Bindungswinkel (°)	
P(1)-C(8)···C(1)-P2	-45.9	C(8)-P(1)-C(21)	105.0(3)
P(1)-C(8)-C(9)-C(1)	-27.2	C(8)-P(1)-C(11)	110.6(3)
P(2)-C(1)-C(9)-C(8)	-28.6	C(21)-P(1)-C(11)	108.8(3)
C(2)-C(1)-C(9)-C(8)	169.2	C(11)-P(1)-N	107.2(3)
C(7)-C(8)-C(9)-C(1)	165.0	C(21)-P(1)-N	110.4(3)
		C(8)-P(1)-N	114.7(3)
Bindungslängen (pm)		C(7)-C(8)-P(1)	112.7(5)
P(1)-C(8)	180.6(6)	C(9)-C(8)-P(1)	126.6(5)
P(1)-C(21)	182.0(6)	P(2)-Pd-Cl(2)	176.87(7)
P(1)-C(11)	180.9(6)	C(41)-P(2)-C(31)	107.4(3)
P(1)-N	162.7(5)	C(41)-P(2)-C(8)	103.0(3)
P(2)-C(41)	182.4(6)	Pd-P(2)-C(41)	109.4(2)
P(2)-C(1)	184.4(6)	Pd-P(2)-C(31)	113.1(2)
P(2)-C(31)	180.7(7)	C(2)-C(1)-C(9)	119.0(5)
C(1)-C(2)	137.3(8)	C(2)-C(1)-P(2)	115.0(5)
P(2)-Pd	222.97(17)	C(9)-C(1)-P(2)	123.70(4)
Pd-Cl(1)	229.15(16)	C(1)-C(9)-C(8)	126.5(5)
Pd-Cl(2)	238.40(17)	C(7)-C(8)-C(9)	119.7(6)

Verglichen mit **26** kommt es bei **30** und **31** zur weiteren Zunahme der sterischen Überladung, jedoch gleichzeitig zur Stabilisierung des Moleküls durch Bildung eines Übergangsmetall-Chelat-Komplexes. Das Palladium ist in beiden Verbindungen jeweils quadratisch-planar über Phosphor(III) und das Stickstoffatom des Phosphinimido-Zentrums koordiniert. Die Chloratome sind jeweils *cis*-ständig zueinander angeordnet. Die Länge der Pd-Cl₂-Bindung in **30**, *trans*-ständig zu P1, beträgt 240.11(7) pm und ist damit deutlich länger als die Pd-Cl₁-Bindung, *trans*-ständig zu N, mit 229.39(7) pm (Tab. 22). Hier macht sich möglicherweise der größere *trans*-Effekt des Phosphors gegenüber dem des Stickstoffs bemerkbar [248]. Der P2-N1-Bindungsabstand ist mit 166.1(2) pm deutlich größer als die entsprechende Standardbindungs-länge [172] und ebenfalls größer als in **26**. Die Komplexierung mit Palladium hat ebenfalls Einfluß auf die P1-C1- und P2-C8-Bindungs-längen. Hier ist die P1-C1-Bindung in **30** mit 183.8(3) pm durch die benachbarte P1-Pd-Bindung länger als die N-verbrückte P2-C8-Bindung mit 180.2(3). Entsprechendes wurde auch für **31** beobachtet. Die P-C(Phenyl)- und P-C(Naphthyl)-Bindungs-längen in **30** und **31** sind miteinander vergleichbar und liegen im Bereich von P2-C41 (**30**) 179.5(3) und P2-C31 (**30**) 185.9(5) [172] (Tab. 22 und 23).

Die Abbildungen 34 und 35 verdeutlichen die bereits bei **26** beobachtete *out-of-plane*-Verzerrung in den Strukturen von **30** und **31** sehr anschaulich; die entsprechenden Torsionswinkel liegen bei P1-C1...C8-P2 [46.2° (**30**), -45.9° (**31**)], P1-C1-C9-C8 [25.4° (**30**), -27.2° (**31**)] und P2-C8-C9-C1 [30.1° (**30**), -28.6° (**31**)]. Eindeutig zu erkennen sind auch die *in-plane*-Verzerrungen mit den Winkeln P1-C1/8-C9 [124.60(2) (**30**), 126.6(5) (**31**)], P2-C8/1-C9 [123.70(2) (**30**), 123.70(4) (**31**)] und C1-C9-C8 [127.50(2) (**30**), 126.5(5) (**31**)] (Tab. 22 und 23). Wie in **26** kann man auch für **30** und **31** eine Verzerrung des Naphthylgerüsts und somit eine Abweichung von einem ideal planaren Naphthalin-Kern beobachten (Abb. 36 und 37).

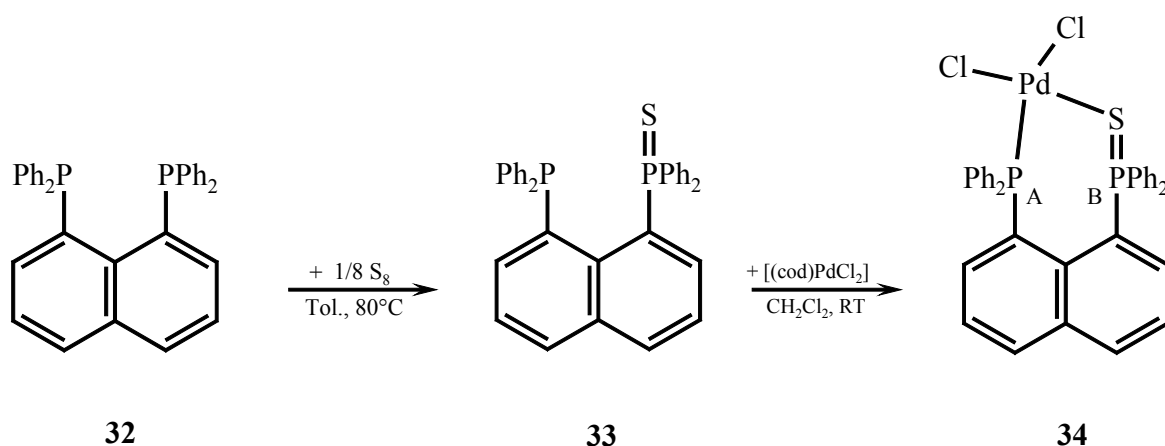
Die Phosphoratome in **30** und **31** zeigen teilweise ideale Tetraederwinkel. Die größeren Abweichungen wurden bei Winkeln mit Pd- und N-Beteiligung festgestellt; diese sind bei **30** : C1-P1-Pd 116.8(9) bzw. N1-P2-C31 117.4(2) und bei **31** : C31-P2-Pd 113.1(2) bzw. C1-P2-Pd 120.9(2) (Tabelle 22 und 23).

5.4 Synthese weiterer Pd-Komplexe von 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin-Sulfid 33 und 1,8-Bis[(diethoxy)phosphino]-Naphthalin 36

5.4.1 Komplexierung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin-Sulfid 33 mit [codPdCl₂] (34)

In der Einleitung zu diesem Abschnitt wurde bereits ausführlich auf die Funktion und Bedeutung verschiedener Typen von hemilabilen Liganden eingegangen. Im weiteren Verlauf wurde dieses Gebiet eingegrenzt auf die Darstellung von Monophosphinimiden und deren Komplexierung mit [(cod)PdCl₂] 26 – 31. Wie in der Literatur beschrieben, sind anstelle der Monophosphinimide die analogen Monochalcogenide von Bisphosphinen des Typs R₂P-Y-P(:X)R'₂ (X = O, S, Se; Y = organisches Gerüst) ebenfalls als hemilabile Liganden geeignet [249 - 251], die sich teilweise auch durch industriell genutzte katalytische Aktivität auszeichnen [252]. Über Monochalcogenide mit einem 1,8-Phosphor-substituierten Naphthyl-Gerüst sowie deren Platin- und Molybdän-Komplexe wurde ebenfalls berichtet [239]. Zum Vergleich mit den in dieser Arbeit beschriebenen Pd-Komplexen der Phosphinimide 30 und 31 wurde der thioanaloge Pd-Komplex 34 synthetisiert und u.a. kristallographisch charakterisiert.

Allgemein lassen sich Monochalcogenide Ph₂PCH₂P(:E)Ph₂ (E = S, Se) in einem Schritt durch Umsetzung des Bisphosphins mit einem Äquivalent elementaren Chalcogens darstellen [253]. Entsprechend ergab die Reaktion von 1,8-Bis(diphenylphosphino)-naphthalin 32 (dppn) mit äquimolaren Mengen an Schwefelpulver in Toluol bei 80°C das einfach oxidierte dppn 1-Ph₂P(C₁₀H₆)-8-P(:S)Ph₂ (dppnS) 33 in nahezu quantitativer Ausbeute (Schema 52). Zur Komplexierung wurde 33 äquimolar mit [(cod)PdCl₂] (cod = Cyclooctadien) in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂/Hexan wurde der Pd-Komplex 34 als luftstabiles, gelbes Pulver in 78% iger Ausbeute erhalten.



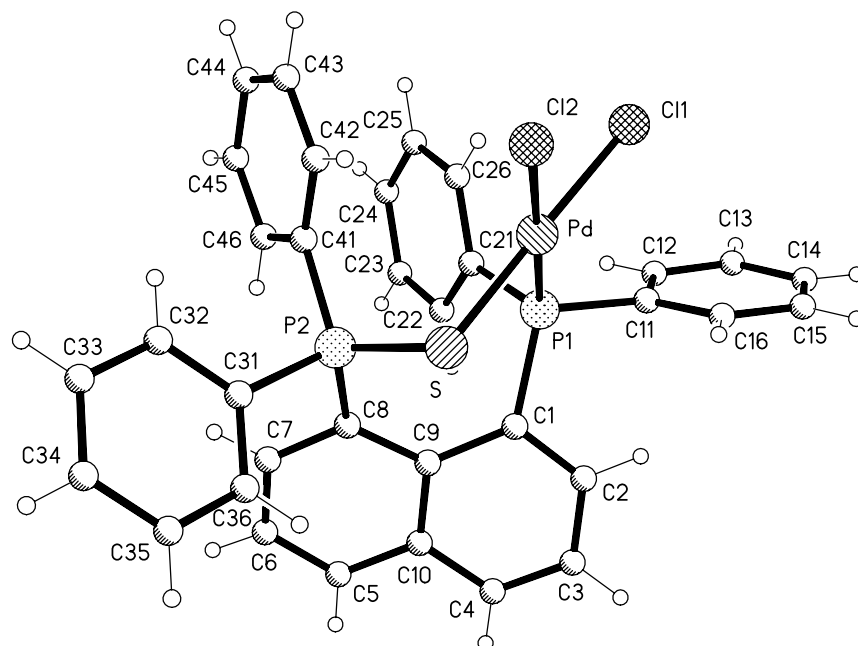
Schema 52

Ein Kristallisationsansatz in CH₂Cl₂/Hexan lieferte durch Diffusion und langsames Verdunsten des Lösungsmittels geeignete Einkristalle der Verbindung **34**.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR- Spektren von **34** zeigten erwartungsgemäß lediglich Signale für aromatische Protonen und Kohlenstoffatome. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum enthält zwei Dubletts (AX-System) bei 40.8 (P_A) und 46.1 ppm (P_B). Die $^3J(\text{PP})$ -Kopplungskonstante beträgt 5 Hz und die Differenzen $\Delta\delta_\text{P}(\text{P}_{\text{A/B}}) = \delta(\text{P}_{\text{A/B}} \text{ Komplex}) - \delta(\text{P}_{\text{A/B}} \text{ freier Ligand})$ zu den δ_P -Werten für P_A und P_B in dppnS sind $\Delta\delta_\text{P}(\text{P}_\text{A}) = 51.5$ und $\Delta\delta_\text{P}(\text{P}_\text{B}) = 6.4$.

5.4.2 Röntgenstrukturanalyse von 34

Von Strukturen Pd(II)-koordinierter Phosphino-Phosphinothionyl-Liganden sind bislang relativ wenige Beispiele in der Literatur bekannt [237a, 238]. Die Verbindung **34** kristallisierte in der Raumgruppe P-1 des triklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Ihre Molekülstruktur ist in Abbildung 38 dargestellt.

Abb. 38 Die Molekülstruktur von **34** im KristallTabelle 24 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie Bindungslängen von **34**

Torsionswinkel (°)		Bindungswinkel (°)	
P(1)-C(1)···C(8)-P2	68.6	C(1)-P(1)-C(21)	104.09(9)
P(1)-C(1)-C(9)-C(8)	-32.4	C(1)-P(1)-C(11)	104.57(8)
P(2)-C(8)-C(9)-C(1)	-33.7	C(21)-P(1)-C(11)	103.81(9)
C(2)-C(1)-C(9)-C(8)	160.5	C(11)-P(1)-Pd	108.88(6)
C(7)-C(8)-C(9)-C(1)	162.3	C(21)-P(1)-Pd	113.30(6)
Bindungslängen (pm)		C(1)-P(1)-Pd	120.64(6)
P(1)-C(1)	184.77(19)	C(2)-C(1)-P(1)	115.79(14)
P(1)-C(21)	181.77(19)	C(9)-C(8)-P(2)	125.37(14)
P(1)-C(11)	182.54(18)	P(1)-Pd-Cl(2)	179.02(17)
P(1)-Pd	224.42(5)	C(41)-P(2)-C(31)	108.86(13)
P(2)-C(41)	179.92(19)	C(41)-P(2)-C(8)	110.38(9)
P(2)-C(8)	181.76(19)	C(41)-P(2)-S	114.97(6)
P(2)-C(31)	180.4(2)	C(31)-P(2)-S	104.44(11)
C(1)-C(2)	138.4(3)	C(2)-C(1)-C(9)	118.53(17)
P(2)-S	201.16(7)	C(2)-C(1)-P(1)	115.79(14)
Pd-Cl(1)	232.16(5)	C(9)-C(1)-P(1)	124.78(14)
Pd-Cl(2)	236.93(5)	C(1)-C(9)-C(8)	127.26(16)
		C(7)-C(8)-C(9)	120.09(17)
		P(2)-S-Pd	103.29(2)

Die Struktur der unsymmetrischen Verbindung **34** zeigt wie erwartet ein quadratisch-planar koordiniertes Palladiumatom in einem siebengliedrigen Chelatring. Die Pd-Cl2-Bindung ist mit 236.93(5) pm *trans* zu P1 länger als die Pd-Cl1-Bindung *trans* zu Schwefel (232.16(5) pm); dies ergibt sich aus dem größeren *trans*-Einfluß des Phosphors gegenüber dem des Schwefels [248] (Tabelle 24). Verglichen mit **30** und **31** (N-koordiniertes Pd) fällt hier (S-koordiniertes Pd) die Differenz der Pd-Cl-Bindungslängen untereinander jedoch geringer aus. Die P2=S-Doppelbindung ist mit 201.16(7) pm, ebenfalls wie die P=N-Bindungen in **30** und **31**, aufgrund der Komplexierung, annähernd 10 pm länger als die Standardbindungslänge [172]). Die beiden P-C(Naphthyl)-Bindungslängen unterscheiden sich auch bei **34** deutlich voneinander. Der P1-C1-Bindungsabstand, mit Beteiligung des Pd-koordinierten Phosphoratoms P1, liegt mit 184.77(19) pm geringfügig höher als die vergleichbare zu Schwefel benachbarte P2-C8-Bindungslänge (181.76(19) pm). Die restlichen P-C(Phenyl)-Bindungsabstände bewegen sich entsprechend, je nach Koordination des Phosphoratoms, zwischen 179.92(19) pm und 182.54(18) pm. Die in Abbildung 38 dargestellte Perspektive macht die in **34** auftretenden *out-of-plane*- und *in-plane*-Verzerrungen deutlich erkennbar. Die betreffenden Torsions- und Bindungswinkel hierfür enthält Tabelle 24. Beide Phosphoratome sind verzerrt tetraedrisch koordiniert mit zum Teil stärkeren Abweichungen vom idealen Winkel (C21-P1-C11 103.81(9)° - C1-P1-Pd 120.64(6)°) (Tab. 24).

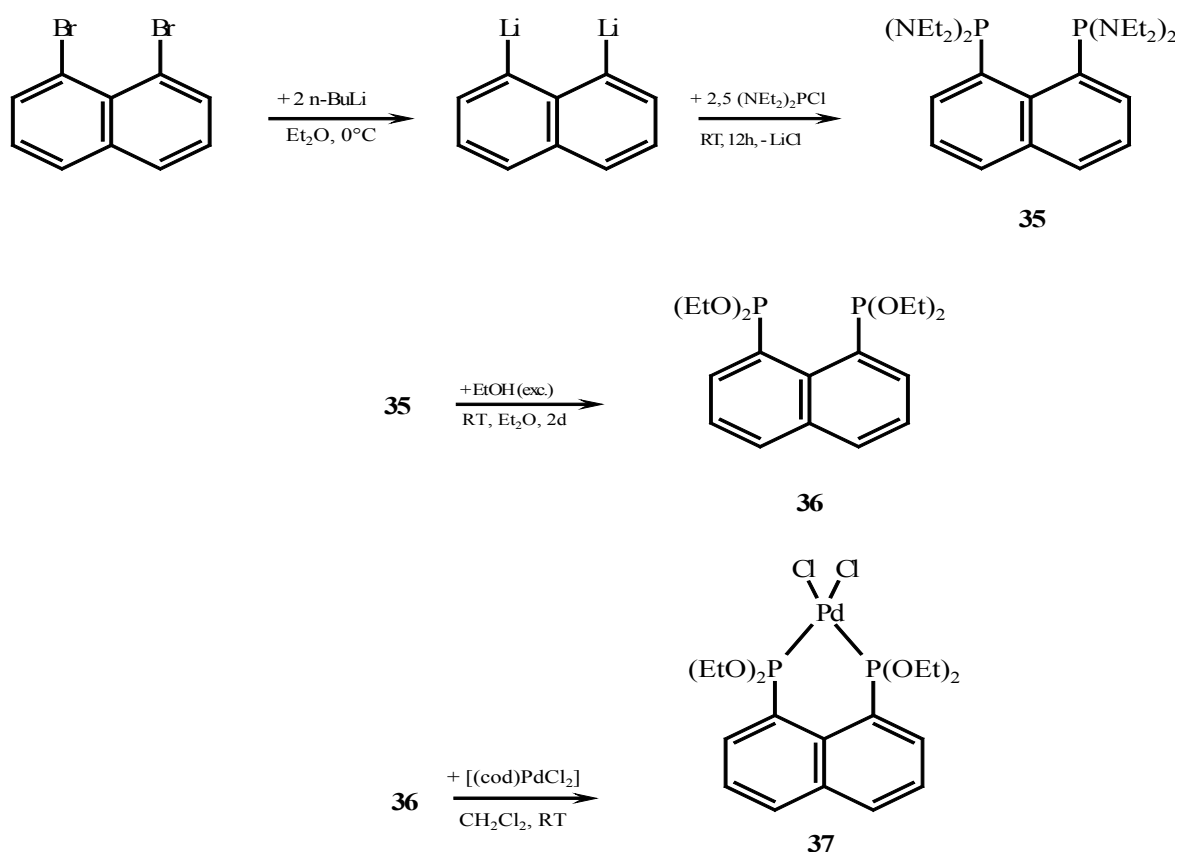
5.4.3 Synthese von 1,8-Bis[(diethoxy)phosphino]-Naphthalin **36**; Komplex mit [(cod)PdCl₂] (**37**)

Neben den unsymmetrisch substituierten hemilabilen Liganden spielen insbesondere Bisphosphine und Bisphosphonite eine wesentliche Rolle in der Koordinationschemie und der homogenen Katalyse. Durch gezielte und systematische Variation der Struktur des organischen Rückgrats und /oder der Substituenten an den Phosphor- bzw. Sauerstoff-Atomen können sowohl elektronische als auch sterische Eigenschaften auf ihre jeweilige Anwendung und Funktion abgestimmt werden [254]. Aufgrund der elektronenziehenden Alkoxy-Gruppen zeigen die Phosphite schwächere σ -Donor-, jedoch stärkere π -Akzeptor-Eigenschaften als die entsprechenden Phosphine [214]. Die π -Bindungsfähigkeit der

Phosphonite $\text{RP}(\text{OR}')_2$ und der Phosphinite $\text{R}_2\text{P}(\text{OR}')$ liegt vergleichsweise zwischen der entsprechenden Phosphite und Phosphine und fällt in der Reihe $\text{P}(\text{OR})_3 > \text{RP}(\text{OR}')_2 > \text{R}_2\text{P}(\text{OR}') > \text{PR}_3$ (z.B. $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$). Infolge dieser stärker ausgeprägten π -Bindungstendenz bilden Phosphonite elektronenarme Übergangsmetall-Komplexe mit kürzeren Metall-Phosphor-Bindungen, im Gegensatz zu den jeweils analogen Phosphinkomplexen [215]. Die durch elektronenziehende Gruppen (OR , NR_2 , C_6F_5) am Phosphor verminderte Elektronen-Donator-Fähigkeit der Liganden wirkt sich beispielsweise in der Organometallchemie positiv auf die Beschleunigung von reduktiven Eliminierungsreaktionen aus [255]. Die Bisphosphonit- und Bisphosphin-Liganden und deren charakteristische, elektronische und sterische Unterschiede sind anhand von Beispielen zahlreicher Übergangsmetallkomplexe in der Literatur beschrieben [256].

Als synthetisch wertvolle Ausgangsverbindungen haben sich aromatische und aliphatische Bisphosphonite und Bisphosphonatester [257] für die Darstellung primärer Bisphosphine erwiesen [258]. Diese wiederum werden bei der Synthese *chiraler* Bisphosphine, wie z.B. der 1,2-Bis(phospholano)benzole wie DuPHOS und PennPHOS [224] (s. Schema 39, Abschn. 4.5) und weiterer chiraler und nichtchiraler Liganden [225], z. B. in Rh-katalysierten Hydrierungsreaktionen von $\text{C}=\text{C}$ - und $\text{C}=\text{N}$ Doppelbindungen eingesetzt [224a,b, 259]. Jedoch zeigen sich die Mono- und Bisphosphonite gegenwärtig selbst als effektive Liganden bei der Rh-katalysierten asymmetrischen Hydrierung, Hydrosilylierung und Hydroformylierung [210, 213].

Im Folgenden soll die Synthese und Charakterisierung von 1,8-Bis[(diethoxy)phosphino]naphthalin **36** sowie dessen Umsetzung mit $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$ zu **37** beschrieben werden. Als eine gängige Startsubstanz zur Einführung von Alkoxygruppen eignet sich 1,8-Bis[bis(diethylamino)phosphino]naphthalin **35** [162c], das in bekannter Weise nach der Dilithierung von 1,8-Bisbromnaphthalin und anschließender Umsetzung mit überschüssigem Diethylaminochlorphosphin erhältlich ist [216a] (Schema 53).



Schema 53

Nach Zugabe eines 20fachen Überschusses an trockenem Ethanol bei 0°C und 48h Rühren bei RT wurde **36** als gelblicher Feststoff durch Umkristallisation aus n-Hexan in 71%iger Ausbeute isoliert. Anschließend wurde **36** analog zur Synthese von **34** (Schema 52) mit [(cod)PdCl₂] zum Komplex **37** annähernd quantitativ (97%) umgesetzt. Nach mehreren Versuchen wurden schließlich Einkristalle von **37** in Form farblos bis gelblich schimmernder Nadeln erhalten.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen ergaben in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zu erwartende δ_P-Werte bei 147.1 ppm für **36** und 105.2 ppm für **37** [260]. Die Differenz Δδ_P beträgt hier 41.9. Die ¹H-NMR-Spektren von **36** und **37** zeigten jeweils Triplets für die Methylprotonen der Ethylgruppen bei 1.19 bzw. 1.26 ppm mit Kopplungskonstanten von jeweils ³J(HH) = 7Hz. Für die Methylenprotonen wurden aufgrund von hetero- und

homonuklearen Kopplungen dagegen komplexe Multipletts bei 3.76 – 4.47 ppm beobachtet. Bei Betrachtung der ^{13}C -NMR-Spektren wurden sowohl 2J - als auch 3J -Kopplungen erkennbar; für die PC-Kopplung der Methyl- bzw. Methylen-Kohlenstoffatome mit Phosphor waren diese für **36** und **37**: $^3J(\text{PC}) = 3.5 \text{ Hz}$ bzw. $^2J(\text{PC}) = 9.8 \text{ Hz}$.

Die EI-Massenspektren von **36** und **37** enthalten erwartungsgemäß relativ ähnliche Fragmente. Das Fragment $[\text{M}^+ - \text{PdCl}_2, \text{C}_2\text{H}_5]$ bei $m/z = 340$ wurde mit relativen Intensitäten von 64% und 28% gefunden. Weitere typische Fragmente, die in beiden Spektren auftraten, waren $[\text{M}^+ - \text{P}(\text{OEt})_2, -\text{OEt}]$ bei $m/z = 203$ mit 68% bzw. 45% und $[\text{M}^+ - \text{P}(\text{OEt})_2]$ bei $m/z = 246$ (Intensität: 76% und 22%).

5.4.4 Röntgenstrukturanalyse von **37**

Die Verbindung **37** kristallisierte in der Raumgruppe $\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$ des orthorhombischen Kristallsystems mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Molekülstruktur und ausgewählte Strukturdaten von **37** sind in Abbildung 39 bzw. Tabelle 25 dargestellt.

Der Komplex enthält, vergleichbar mit Verbindung **34**, eine quadratisch planare Anordnung an Palladium. Für die an dieser Geometrie beteiligten Atome wurde eine geringe tetraedrische Verzerrung aus der mittleren Koordinationsebene mit [P1: -21 pm; P2: 21 pm; Cl1: 18 pm; Cl2: -18 pm] beobachtet. Der P-Pd-P-Winkel liegt mit $84.50(3)^\circ$ unterhalb des für C_3 -Liganden erwarteten Bereichs (z.B. $90.68(2)^\circ$ in $\text{PdCl}_2(\text{dmpn})$, $\text{dmpn} = 1,8\text{-Bis(dimethylphosphino)-naphthalin}$ [162c] und 90.58° in $\text{PdCl}_2(\text{dppp})$ $\text{dppp} = 1,3\text{-Bis(diphenylphosphino)propan}$ [261]). Der sechsgliedrige Chelatring in **37** nimmt eine Twist-Konformation an und der Naphthalin-Ring zeigt eine Abweichung von der ideal planaren Anordnung (mittlere Abweichung 9 pm, vgl. auch **30**, **31** und **34**). Die Phosphoratome liegen -37 pm (P1) und 20 pm (P2) außerhalb der Ebene des Naphthalin-Ringsystems [mittlere Abweichung 2 pm]; der entsprechende Torsionswinkel P1-C1-C8-P2 beträgt 15.7° und der P1...P2-Abstand 297.0 pm. Wie in **30**, **31** und **34** wird die *in-plane*-Verzerrung durch Aufweitung der Winkel P1-C1-C9, C1-C9-C8 und P2-C8-C9 [$126.6(2)$, $126.4(3)$ und $118.3(2)^\circ$] angezeigt. Intermolekulare C-H...Cl-Wechselwirkungen wurden für C2-H2...Cl1#1 (290 pm, 162°), C4-H4-Cl1#2 (297 pm,

130°) bzw. C4-H4-Cl2#2 (283 pm, 152.7°) und C5-H5-Cl2#2 (288 pm, 150.8°) gefunden (#1: $x-1/2, -y+3/2, -z+1$; #2: $x-1, y, z$).

Allgemein bringt die Einführung divalenter Brücken X (z.B. X = O oder Übergangsmetall-Atome) in 1,8-Bis(phosphino)-Naphthalinsysteme eine Aufhebung abstoßender Wechselwirkungen zwischen einsamen Elektronenpaaren mit sich und führt somit zur Abnahme der sterischen Spannung des gesamten Moleküls.

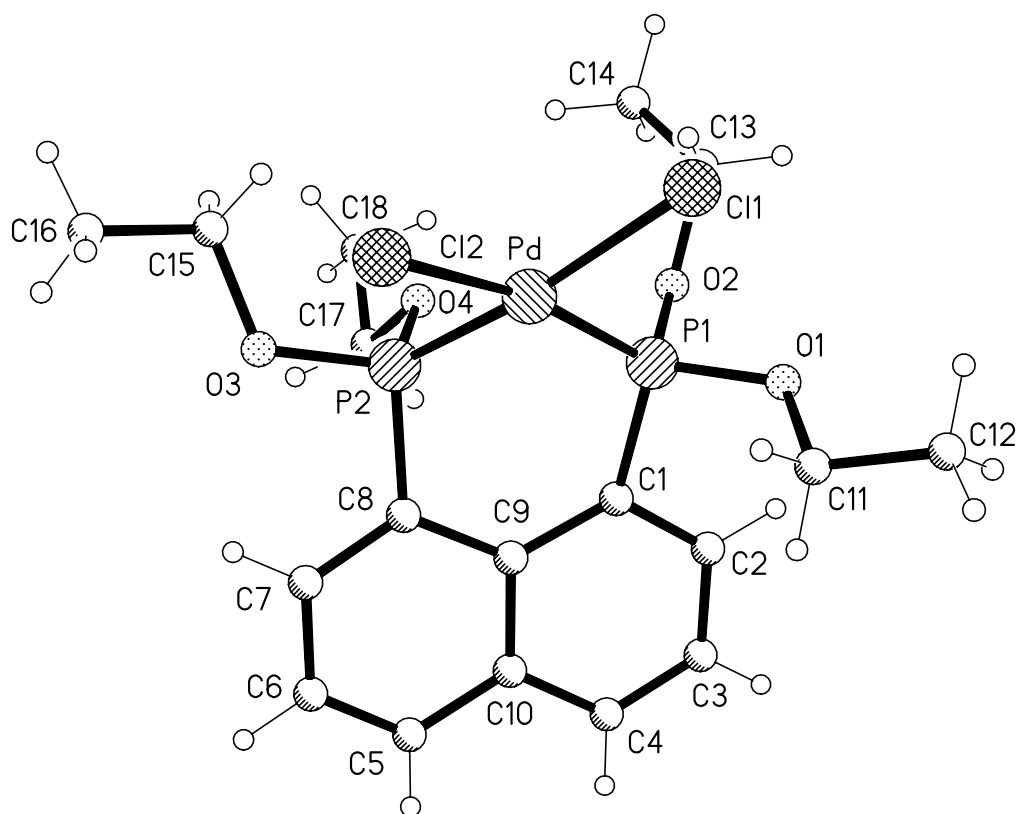


Abb. 39 Die Molekülstruktur von **37** im Kristall

Tabelle 25 Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel sowie Bindungslängen von **37**

<u>Torsionswinkel (°)</u>		<u>Bindungswinkel (°)</u>	
P(1)-C(1)···C(8)-P2	15.7	C(1)-P(1)-O(2)	103.35(13)
P(1)-C(1)-C(9)-C(8)	11.8	C(1)-P(1)-O(1)	103.33(12)
P(2)-C(8)-C(9)-C(1)	6.9	O(1)-P(1)-O(2)	101.52(11)
C(2)-C(1)-C(9)-C(8)	-177.1	O(1)-P(1)-Pd	112.18(9)
C(7)-C(8)-C(9)-C(1)	-177.5	O(2)-P(1)-Pd	118.00(9)
		C(1)-P(1)-Pd	116.45(10)
<u>Bindungslängen (pm)</u>		C(2)-C(1)-P(1)	112.9(2)
P(1)-C(1)	181.9(3)	C(9)-C(8)-P(2)	118.3(2)
P(1)-O(1)	158.58(19)	P(1)-Pd-Cl(2)	169.58(3)
P(1)-O(2)	157.8(2)	O(3)-P(2)-O(4)	106.41(13)
P(1)-Pd	221.91(8)	O(3)-P(2)-C(8)	102.27(13)
P(2)-O(3)	158.2(2)	Pd-P(2)-O(3)	119.22(9)
P(2)-O(4)	159.5(2)	Pd-P(2)-O(4)	106.05(9)
P(2)-C(8)	179.2(3)	C(2)-C(1)-C(9)	120.0(3)
C(1)-C(2)	139.2(4)	C(2)-C(1)-P(1)	112.9(2)
C(1)-C(9)	142.8(4)	C(9)-C(1)-P(1)	126.6(2)
Pd-Cl(1)	236.48(7)	C(1)-C(9)-C(8)	126.4(3)
Pd-Cl(2)	236.22(8)	C(7)-C(8)-C(9)	121.6(3)

In diesem Zusammenhang berichteten Pringle et al., dass die *out-of-plane*-Verzerrung im Komplex-Kation $[\text{Pd}(\eta^3\text{-allyl})\text{dppn}]^+$ geringer ausfällt (5.2 und 3.6 pm [240a]) als in der Struktur des freien Liganden (34 und –50 pm [138]). Verglichen mit dem Torsionswinkel P1-C1-C8-P2 30.7° im freien Liganden 1,8-Bis(dimethylphosphino)-naphthalin [262] halbiert sich der gleiche Winkel in **37** auf 15.7°.

Die Pd-Cl1 und Pd-Cl2-Bindungen sind erwartungsgemäß, entgegen den Beobachtungen bei **30**, **31** und **34**, nahezu identisch (Tab. 25). Eine geringe Abweichung wurde dagegen bei den Pd-P2- und Pd-P1-Bindungslängen mit 219.81(7) pm bzw. 221.91(8) pm ausgemacht. Entsprechend verhalten sich auch die P1-C1- bzw P2-C8-Bindungsabstände mit 181.9(3) pm und 179.2(3) pm. Dagegen zeigen sich die P-O-Abstände mit ca. 158 pm relativ einheitlich (Tab. 25) und sind kürzer als die Standardbindungslänge für P-O-Einfachbindungen (162 pm) [172]. Die Phosphoratome sind wie gewohnt verzerrt tetraedrisch koordiniert, mit relativ starken Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel wie in O2-P1-O1 101.52(11)° und O3-P2-Pd 119.22(9)° (Tab. 25).

5.5 Racematspaltung von rac-1,8-Bis(methyl-pentafluor-phenyl-phosphino)naphthalin 40 (rac-40)

Die Racematspaltung repräsentiert neben asymmetrischen Synthesen eine von verschiedenen möglichen Basisquellen, aus der über chemische Synthese enantiomerenreine Verbindungen geschöpft werden können. Die klassische Racematspaltung nutzt nach Überführung des Racemats in Diastereomere deren unterschiedliche physikalische Eigenschaften zur Trennung wie z.B. Kristallisation, Destillation und Chromatographie aus. Für diesen Zweck eignen sich insbesondere optisch aktive Racematspaltungsreagenzien. Einige klassische Vertreter dieser Reihe sind beispielsweise bekannte Verbindungen wie L-(+)-Weinsäure **A** oder (+)-3-Bromcampher-10-sulfonsäure **B** (Abb. 40).

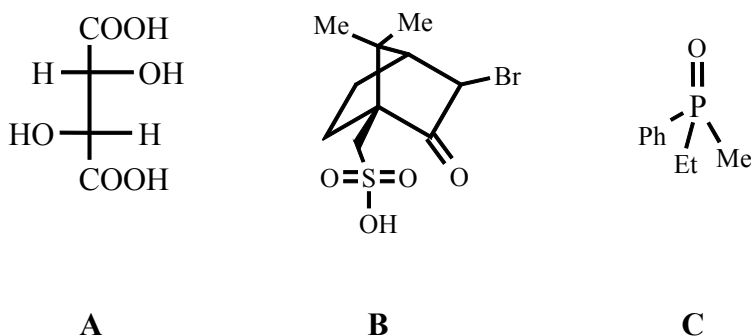


Abb. 40

Letztere kam bereits 1911 bei der durch Meisenheimer und Lichtenstadt [263] erstmalig erfolgreich realisierten Spaltung einer racemischen Organophosphorverbindung zum Einsatz. Die Trennung der Enantiomeren des P-chiralen Ethylmethylphenyl-Phosphinoxids **C** verläuft dabei über die Bildung der entsprechenden diastereomeren Salze aus **B** und **C** [263, 264]. Toda et al. gelang später die Spaltung des gleichen Racemats durch Komplexierung mit 2,2'-Dihydroxy-1,1'-Binaphthyl (Binaphthol) als trennendem Reagenz [265].

Die Verwendung von optisch aktiven Übergangsmetallkomplexen als spaltende Reagenzien für P-chirale, racemische Gemische von Phosphinen erwies sich als besonders erfolgreiche Methode. Die direkte Spaltung von chiralen Phosphinen über die Bildung ihrer diastereomeren Übergangsmetallkomplexe wurde Anfang der 70er Jahre entwickelt. Otsuka et al. machten dabei besonders von den chiralen Palladium(II)-Komplexen des 1-Phenylethylamins **38** und 1-Naphthylethylamins **39** Gebrauch [266] (Abb. 41).

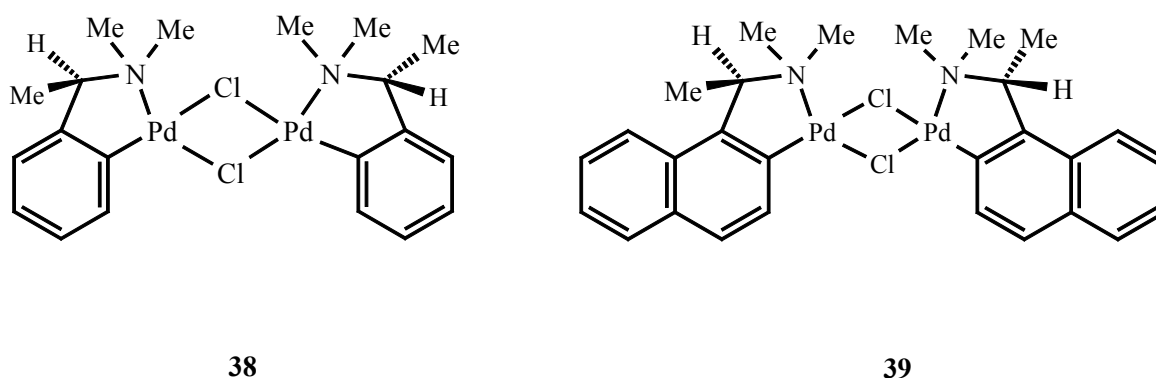
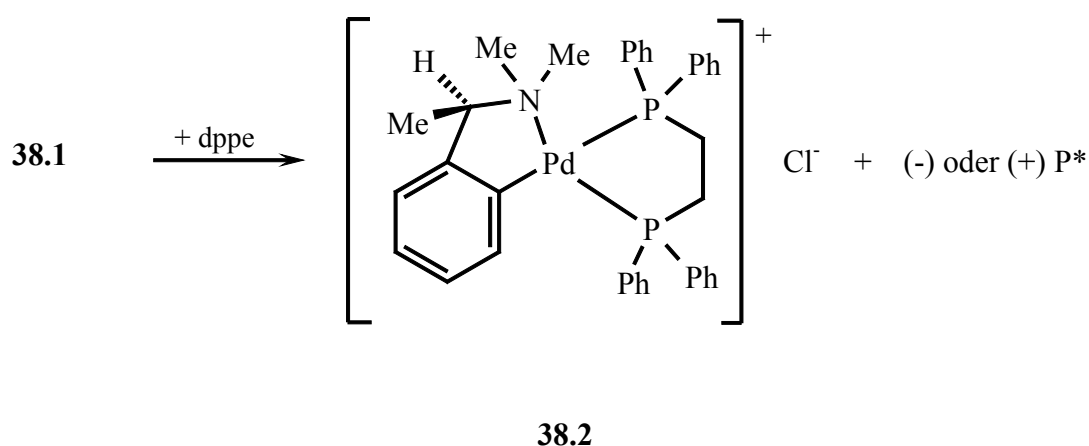
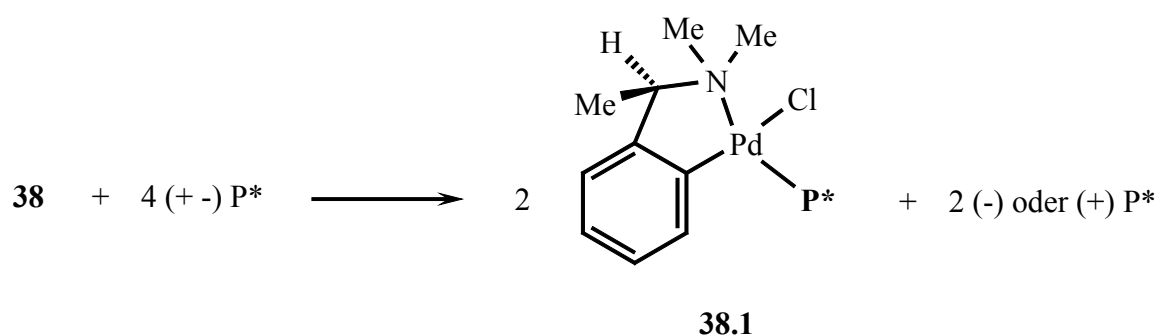


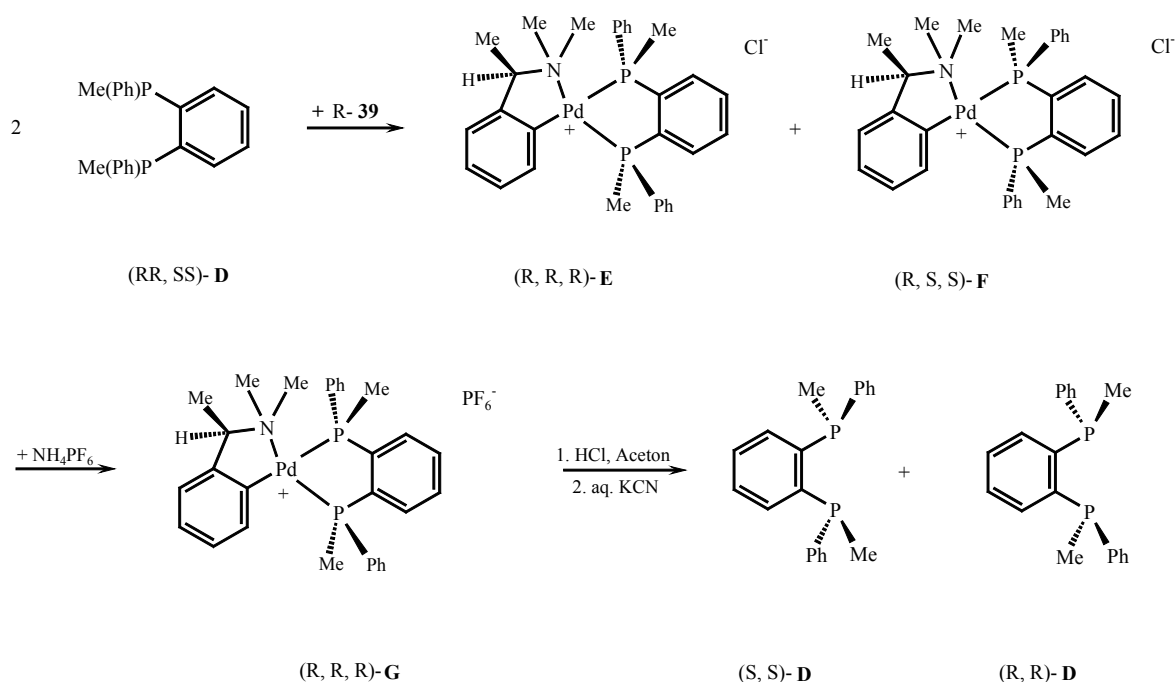
Abb. 41

Zur Durchführung der Spaltung werden im Allgemeinen 0.5 Äquivalente des spaltenden Reagenzes eingesetzt (Schema 54). Der nichtkomplexierte Überschuss des Phosphins im ersten Schritt verbleibt in angereicherter Form eines Enantiomers in Lösung, während das entsprechende andere Enantiomer aus dem kristallisierten Komplex **38.1** nach Substitution mit achiralem Bis(diphenylphosphino)ethan dppe freigesetzt wird (Schritt 2). Als ausschlaggebend kann hier die unterschiedliche Löslichkeit der beiden diastereomeren Komplexe im Gleichgewicht angesehen werden, das in Lösung einem schnellen Ligandenaustausch unter Freisetzung eines der beiden Enantiomere unterliegt (Schema 54).



Schema 54 Allgemeine Racematspaltung eines einfachen einzähligen Phosphins \mathbf{P}^* über die Komplexierung mit Pd(II)

Besonders zur Spaltung von Racematen *zweizähliger* Phosphinliganden bewährten sich nach S. B. Wild et al. die Komplexe **38** und **39** [267]. Die enantiomerenreine Trennung des racemischen *o*-Phenylenbis(methylphenylphosphins) (*RR*, *SS*)-**D** durch das chlorverbrückte Dimer R-**39** verdeutlicht Schema 55. Nach der zweistufigen Dekomplexierung des Komplexes (*R*, *R*, *R*)-**G** ließen sich zunächst das optisch reine *SS*-Enantiomer **D** in 85% und aus der Mutterlauge das *R,R*-Enantiomer **D** in 90% Ausbeute isolieren (Schema 55). Die Reagenzien **38** und **39** haben sich darüber hinaus auch bei Racematspaltungen P-achiraler aber axial chiraler (C_2 -symmetrischer) Phosphine bewährt [268].



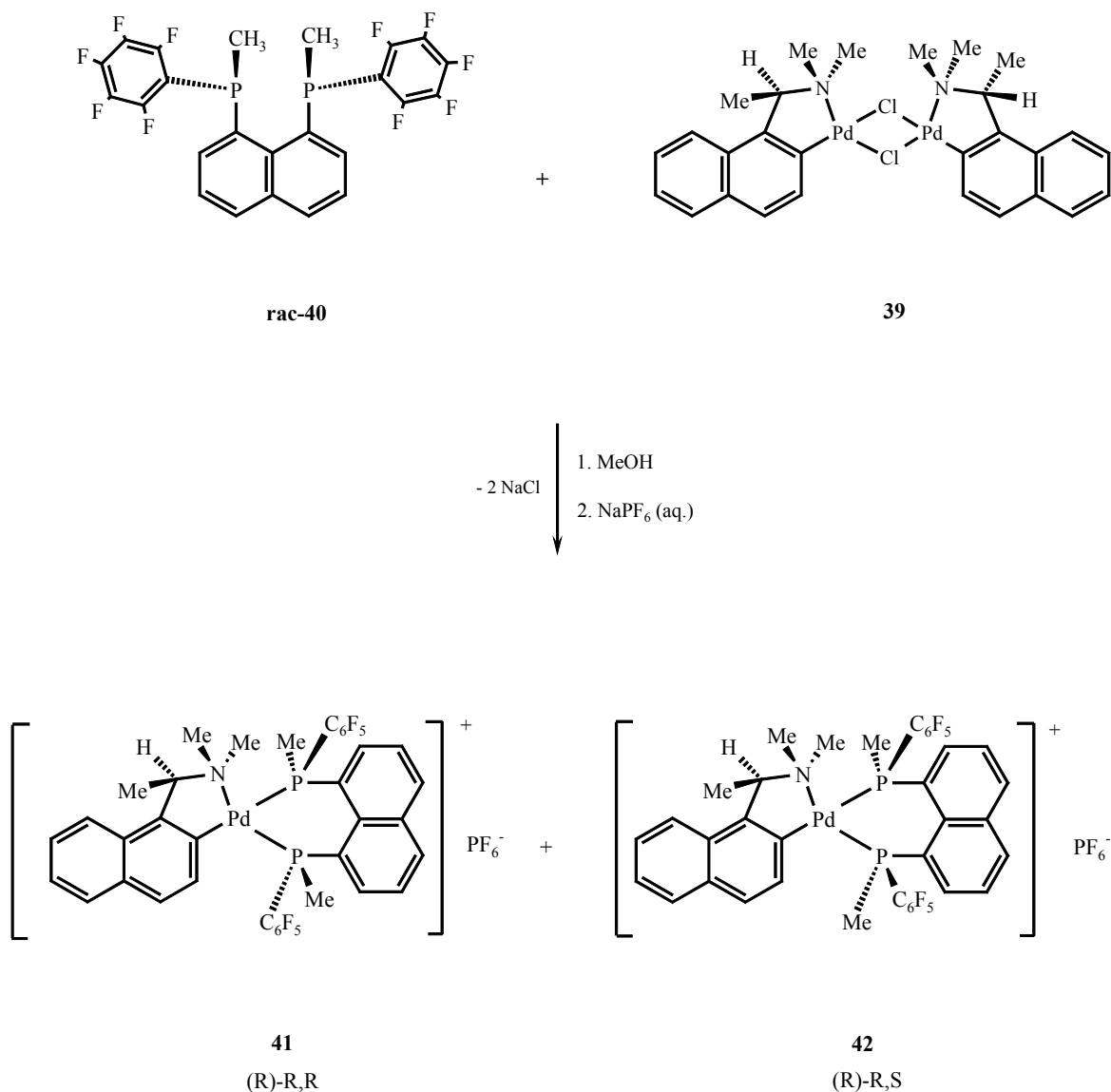
Schema 55 Racematspaltung eines *zweizähnigen* Phosphinliganden

Im Folgenden wird die Spaltung von *rac*-1,8-Bis(methyl-pentafluorphenylphosphino)naphthalin *rac*-**40** mit Hilfe von Bis(μ -chloro)bis[(R)-1-[1-(dimethylamino)ethyl]-2-naphthyl-C, N]dipalladium(II) (**39**, Abb. 41) und die Charakterisierung der dabei gebildeten diastereomeren Pd-Komplexe beschrieben. Erstmals gelang erst 1994 S. B. Wild et al. die Isolierung eines Alkylfluorosphosphinkomplexes und die Darstellung eines Palladiumkomplexes mit einem Organofluorophosphinliganden [269]. Ein vergleichbarer Komplex eines zweizähnigen *Bis*phosphins wird in dieser Arbeit vorgestellt.

5.5.1 Synthese und Charakterisierung der diastereomeren Pd-Komplexe von *rac*-**40**

Zur Spaltung von 2 Moläquivalenten des Racemats 1,8-Bis(methyl-pentafluorphenylphosphino)naphthalin **40** wurde gemäß der Stöchiometrie 1 Moläquivalent des Komplexes (R)-**39** eingesetzt. Nach 2.5 stündiger Reaktionsdauer bei Raumtemperatur wurden die

Diastereomeren-Salze **41** und **42** durch Zugabe von $\text{NaPF}_6(\text{aq.})$ gefällt und gereinigt. Zur Trennung der Salze wurde aus einem Aceton/Hexan-Gemisch umkristallisiert und das (R)-R,R- bzw. (R)-S,S-Diastereomer **41** und das (R)-R,S- bzw. (R)-S,R-Diastereomer **42** im Verhältnis von 2:1 in insgesamt 76%iger Rohausbeute erhalten (Schema 56).



Schema 56 Syntheseweg der Diastereomeren-Salze **41** und **42**

Tabelle 26 Ausgewählte ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Daten der Diastereomeren **41** und **42**

	$\delta_{\text{P}}(\text{P}_{\text{X}})$ J_{PP}	$\delta_{\text{P}}(\text{P}_{\text{X}'})$ J_{PP}	$\Delta\delta_{\text{P}}$ $(\text{P}_{\text{X}}/\text{X}')$	δ_{Fmeta} J_{FF}	δ_{Fpara} J_{FF}
41	-7.85(dm) 74 Hz	14.01(dm) 74 Hz	28.95(P_{X}) 50.81($\text{P}_{\text{X}'}$)	160.54(mc) arom. F_{meta} 7.9 und 22 Hz	148.51(mc) arom. F_{para} 2.3 und 20 Hz
42	-17.51(dm) 78 Hz	0.79(dm) 78 Hz	19.29(P_{X}) 37.59($\text{P}_{\text{X}'}$)	160.09(mc) arom. F_{meta} 8 und 24 Hz	148.68(mc) arom. F_{para} 2.7 und 20 Hz

a) Aceton- d_6 als Lösungsmittel mit 85%iger H_3PO_4 als externem Standard, $\delta_{\text{P}} = 0$; dm = Dublett von Multipletts; cm = komplexes Multiplett.

b) $\Delta\delta_{\text{P}}(\text{P}_{\text{X}}/\text{X}') = \delta(\text{P}_{\text{X}}/\text{X}', \text{Komplex}) - \delta(\text{P}_{\text{X}}/\text{X}', \text{freier Ligand})$ mit δ_{P} (freier Ligand) = -36.8

Die δ_{P} -Werte der Phosphoratome P_{X} und $\text{P}_{\text{X}'}$ von **41** liegen bei $\delta_{\text{P}} = -7.85$ und 14.01 mit einer Kopplungskonstante $^2J(\text{PP})$ von jeweils 74 Hz. Für **42** wurden die entsprechenden δ_{P} -Werte bei 0.79 bzw. -17.51 und einem J -Wert von 78 Hz beobachtet (Tab. 26). Verglichen mit dem δ_{P} -Wert für den freien Liganden **rac-40** führt die Koordination mit dem Pd-Komplex bei **41** zu einer deutlichen mittleren Tieffeldverschiebung von $\Delta\delta_{\text{P}} = 28.95$ bzw. 50.81 und bei **42** von $\Delta\delta_{\text{P}} = 19.29$ bzw. 37.59 . Die durch die Koordination zum Metall hervorgerufene Entschirmung des P(III)-Zentrums kann hier ebenfalls durch den stabilisierenden Effekt der Chelatringbildung erklärt werden [270]. Die ^{19}F -NMR-Spektren von **41** und **42** zeigen jeweils auffällige Dubletts bei $\delta_{\text{F}} = -73.1$ mit Kopplungskonstanten von $J = -707$ Hz die auf „through-space“-Kopplungen deuten. Weiterhin wurden scharfe Signalsätze (komplexe Multipletts) für **41** bzw. **42** bei $\delta_{\text{F}} = -131.84$ bzw. -133.09 (*ortho*-F), -148.51 bzw. -148.68 (*para*-F) und -160.54 bzw. -160.09 (*meta*-F) beobachtet, womit die freie Drehbarkeit der P- C_6F_5 -Bindung bei gegebener Temperatur belegt wird.

Im Gegensatz zu den ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren stellen sich die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **41** und **42** als relativ komplex dar. Sie sind gekennzeichnet durch mehrere Signalüberlagerungen. Im ^1H -NMR-Spektrum überlagern sich teilweise ein

$[A_3A_3'M_2M_2'XX']$ -Spinsystem ($A, A' = H$; $M, M' = F$ und $X, X' = P$) und ein $[A_3A_3'M_3X]$ -Spinsystem in einem insgesamt komplexen Spektrum 2. Ordnung. Auch der aromatische Bereich des Spektrums zeigt trotz unterschiedlicher chemischer Umgebung der beiden Naphthylkerne im Molekül teilweise erhebliche Resonanzüberlagerungen.

In den positiven FAB-Massenspektren wurden die Molekülionen für **41** und **42** bei $m/z = 856$ mit Intensitäten von 55% und 27% gefunden.

5.5.2 Röntgenstrukturanalyse von **41**

Die sterisch überladene Verbindung **41** kristallisierte in der Raumgruppe $P2_1$ des monoklinen Kristallsystems mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine Auswahl der zugehörigen Strukturdaten und die Molekülstruktur von **41** sind in der folgenden Tabelle 27 und Abbildung 43 dargestellt.

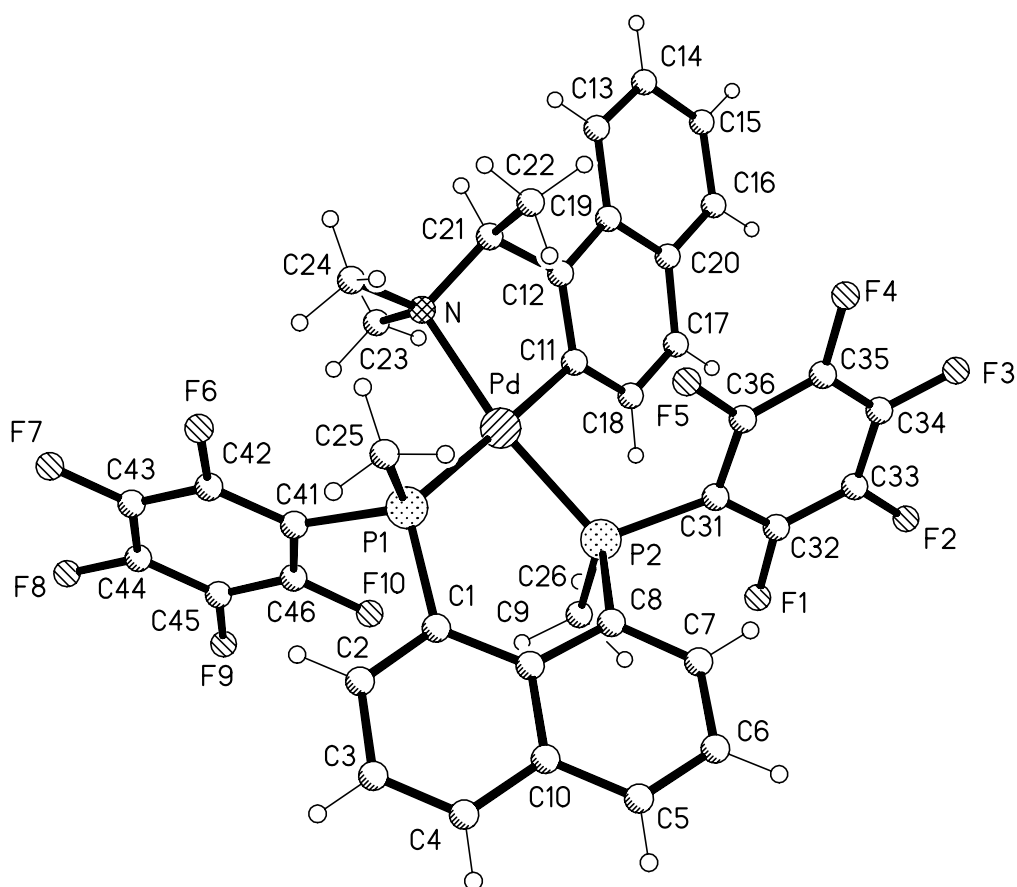


Abb. 43 Struktur des Kations von **41** im Kristall

Tabelle 27 Ausgewählte Bindungswinkel und Bindungslängen von **41**

<u>Bindungslängen (pm)</u>			
Pd-P(1)	233.78(12)	C(1)-C(2)	140.3(7)
Pd-P(2)	223.09(12)	C(1)-C(9)	142.6(7)
Pd-N	215.5(4)	C(7)-C(8)	137.2(6)
Pd-C(11)	206.3(4)	C(8)-C(9)	144.1(7)
P(1)-C(1)	182.4(5)	C(12)-C(21)	152.0(6)
P(2)-C(8)	182.5(5)	N-C(21)	150.7(6)
P(1)-C(25)	182.5(5)	N-C(23)	148.6(6)
P(1)-C(41)	184.3(4)	C(11)-C(12)	138.1(6)
P(2)-C(26)	181.0(4)	C(12)-C(19)	143.7(6)
P(2)-C(31)	183.1(5)	C(11)-C(18)	141.6(6)
<u>Bindungswinkel (°)</u>			
C(11)-Pd-N	78.48(16)	C(26)-P(2)-C(8)	99.7(2)
N-Pd-P(1)	100.42(11)	C(26)-P(2)-C(31)	108.7(2)
C(11)-Pd-P(1)	178.33(12)	C(8)-P(2)-C(31)	102.8(2)
P(2)-Pd-P(1)	89.67(4)	C(26)-P(2)-Pd	110.94(16)
C(11)-Pd-P(2)	91.46(13)	C(8)-P(2)-Pd	121.93(15)
N-Pd-P(2)	169.85(11)	C(31)-P(2)-Pd	111.54(14)
C(1)-P(1)-C(25)	99.3(2)	C(23)-N-Pd	108.3(3)
C(1)-P(1)-C(41)	101.5(2)	C(24)-N-Pd	119.0(3)
C(25)-P(1)-C(41)	107.2(2)	C(21)-N-Pd	104.3(3)
C(1)-P(1)-Pd	120.68(17)	C(2)-C(1)-C(9)	119.4(4)
C(25)-P(1)-Pd	117.07(18)	C(2)-C(1)-P(1)	114.4(4)
C(41)-P(1)-Pd	109.33(14)	C(9)-C(1)-P(1)	125.1(4)

Bereits auf dem ersten Blick wird das stark gespannte Gerüst der Molekülstruktur von **41** deutlich. Neben der räumlichen Überladung und den daraus resultierenden Verdrängungen und Verzerrungen ganzer Molekülfragmente dürfte der zusätzliche Einfluß elektronischer Effekte auf die Struktur ebenfalls stark ausgeprägt sein. Die im Gegensatz zu den starren Naphthylgruppen frei drehbaren Pentafluorphenylgruppen ordnen sich in der Weise an, dass ihre Ebenen jeweils senkrecht zu denen der Naphthylgruppen stehen. Eine zentrale Position nimmt in der vorliegenden Anordnung das Palladiumatom ein. Das Metall stellt das Verbindungselement zweier Heterocyclen dar. Der Pd-Komplex besitzt eine erwartungsgemäß quadratisch-planare Geometrie und liegt 0.1 pm außerhalb der mittleren Koordinationsebene, aufgebaut aus den Nachbaratomen N, C11, P1 und P2. Der P-Pd-P-Winkel beträgt 89.67(4)° und liegt somit im nahezu idealen, für C₃-Chelatliganden typischen Bereich (vgl. [PtCl₂(dppp)], dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphino)propan =

91.63°). Der Winkel C11-Pd-N mit 78.48(16)° ist dagegen deutlich kleiner bedingt durch den stärker gespannten fünfgliedrigen Chelating. Entsprechendes gilt sowohl für die Winkel C11-Pd-P2 mit 91.46(13)° und N-Pd-P1 mit 100.42(11)° als auch N-Pd-P2 169.85(11) und C11-Pd-P1 178.33(12), mit einer Winkeldifferenz von annähernd 10°. Mit der Bildung des sechsgliedrigen Chelatrings zeigen die periständigen Phosphoratome in entgegengesetzte Richtungen mit einem Torsionswinkel P1-C1...C8-P2 von 20.4° (vgl. **26**, freier Ligand, P1-C1...C8-P2 = -32.3°): Die beiden Phosphoratome liegen -30 pm (P1) und 15 pm (P2) außerhalb der Naphthylebene. Diese Twist-Anordnung des Chelat-Sechsrings ist naturgemäß u.a. ebenfalls auf eine Verzerrung der Planarität des Naphthyl-Gerüsts zurückzuführen (mittlere Abweichung von der Planarität = 6.2 pm). Der P1...P2-Abstand beträgt 319.75(7) pm. Daneben wurden die bereits an anderer Stelle mehrfach diskutierten „in-plane“ Verzerrungen beobachtet, durch signifikante Winkel-Aufweitungen von C1-C9-C8 126.4(4), C9-C8-P2 122.4 (3)° und C9-C1-P1 125.1(4). Die beobachteten Bindungswinkel an den verzerrt koordinierten Phosphoratomen erstrecken sich über ein breites Spektrum zwischen C1-P1-C25 mit 99.3(2)° und C8-P2-Pd mit 121.93(15)°.

Bei Betrachtung der Bindungslängen fällt auf, dass sich die Pd-P1-bzw. Pd-P2-Abstände um ca. 10 pm unterscheiden (Pd-P1 = 233.78(12), Pd-P2 = 223.09(12), als Folge der Kombination elektronenziehender Effekte durch die C₆F₅-Gruppen und sterischer Wechselwirkungen, hervorgerufen durch die räumliche Nähe der C₆F₅-Gruppe zur (Pd-gebundenen) Naphthyl-Gruppe.

Die zuvor bei den Binaphthyl-Systemen angewandte Berechnung der jeweiligen Strukturen nach „Chem3D“ wurde für **41** ebenfalls erfolgreich durchgeführt. Im Unterschied dazu ist die verhältnismäßig stärkere Spannung des Gerüsts von **41** auch in der Simulation unverkennbar (Abb. 44). Für die Bindungslängen und Bindungswinkel wurde, verglichen mit den durch Röntgenstrukturanalyse erhaltenen Daten, eine insgesamt gute Übereinstimmung gefunden.

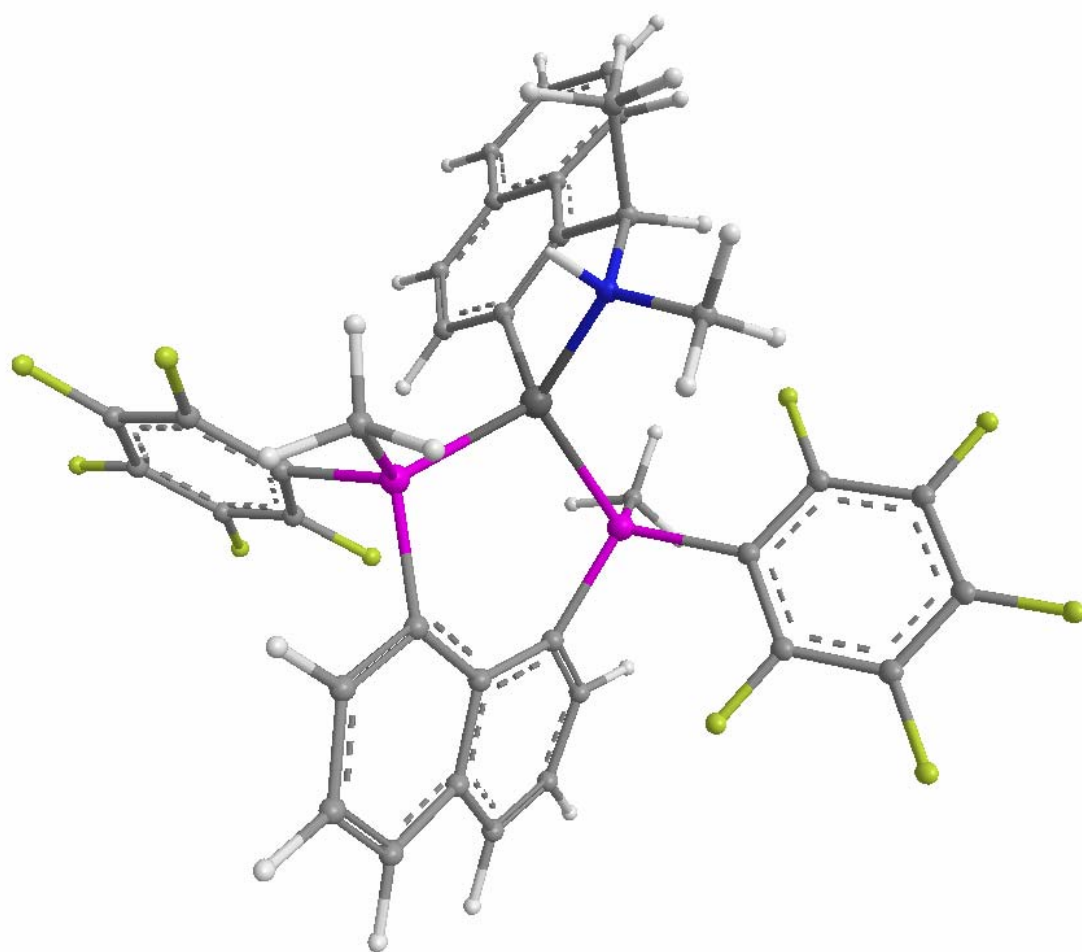


Abb. 44 Nach „Chem3D“ berechnete Struktur von **41**

6. Zusammenfassung

Für Organophosphorverbindungen mit einem Binaphthyl-bzw. Naphthyl-Gerüst bieten sich zahlreiche Entwicklungsmöglichkeiten und Potentiale sowohl im Bereich der Grundlagenforschung als auch und insbesondere in der industriellen Anwendung.

Der Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit liegt daher in der Untersuchung der Chemie 2,2'-phosphinomethyl substituierter Binaphthyl-Derivate **B**, die in Beziehung zu ihrem vielseitig einsetzbarem, herausragenden Vorgänger NAPHOS **A**, effizienter Ligand in der chemischen Katalyse wie u.a. auch in der Hydroformylierung [151 – 154], stehen (Abb. 45).

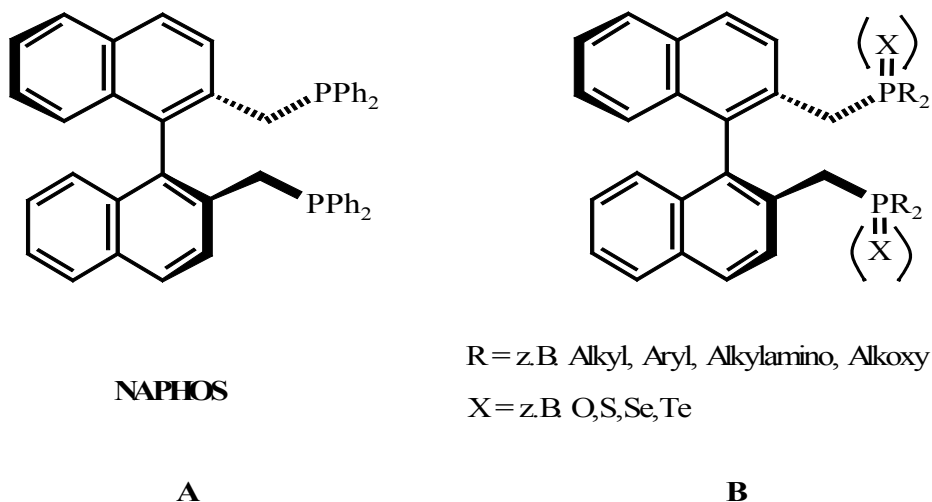


Abb. 45 NAPHOS **A** und NAPHOS-(Binaphthyl)-Derivate **B**.

Weiterhin befasst sich die Arbeit mit der Synthese und Charakterisierung von 1,8-phosphino-disubstituierten, im Vergleich zu Binaphthyl starren Naphthalin-Verbindungen. Ergänzend wird dabei auch auf 1,8-elementsubstituierte Naphthaline mit Gruppenhomologen als Substituentenatome eingegangen (Abb. 46). Diese als potentielle hemilabile Liganden bezeichneten Verbindungen vom Typ **C** und **D** finden u.a. in der homogenen Katalyse erfolgreich Anwendung [158 – 162].

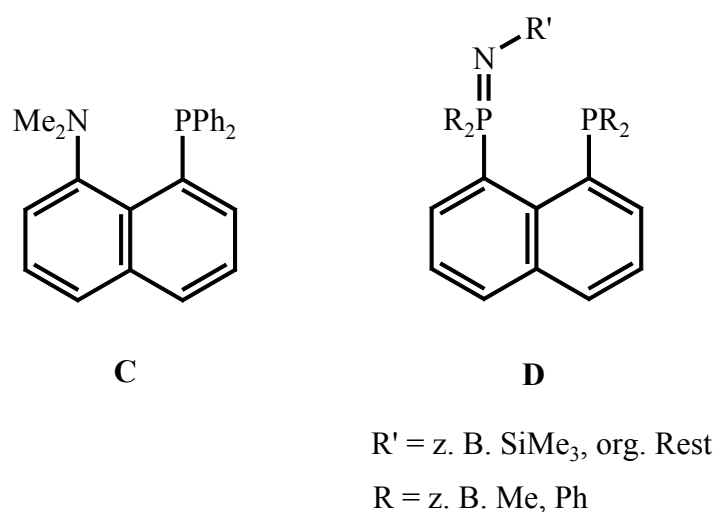
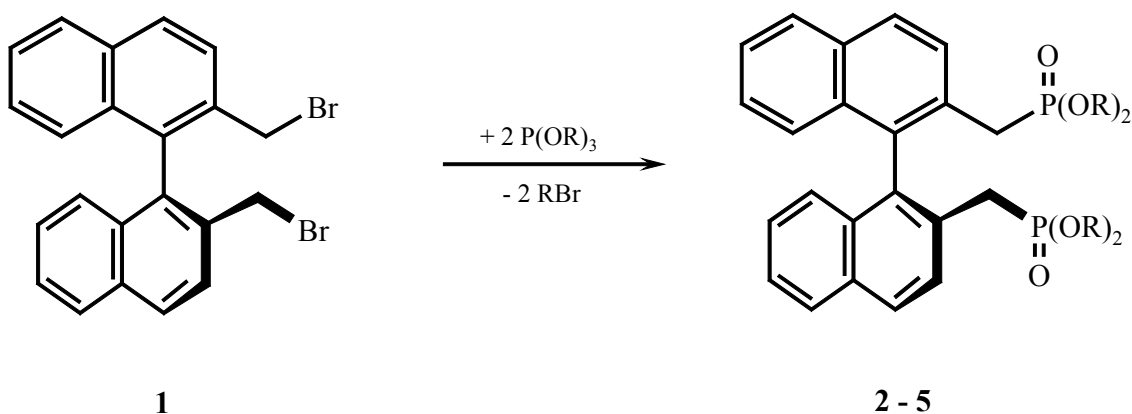


Abb. 46 Potentielle hemilabile Liganden **C** und **D**

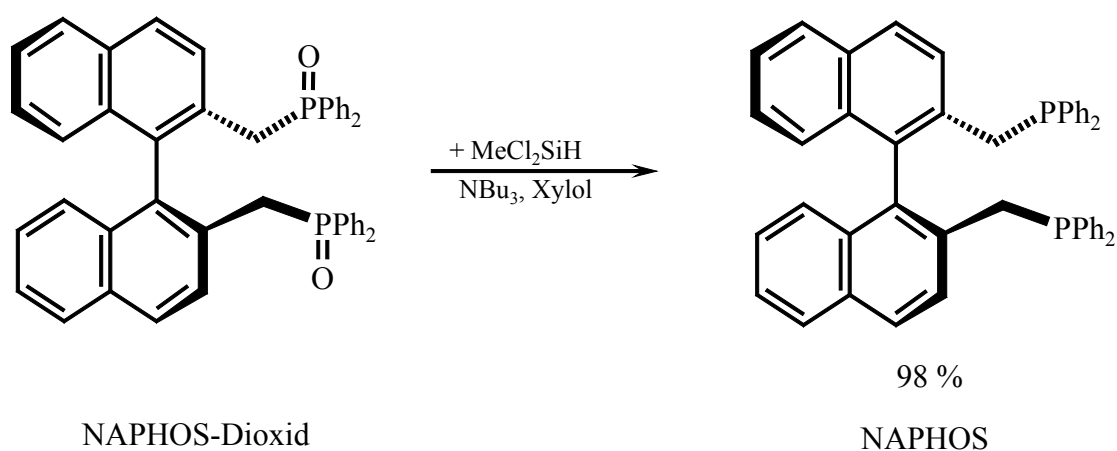
In **Kapitel 2** wird ein möglicher synthetischer Zugang zur Darstellung 2,2'-phosphinomethyl- substituierter Binaphthyl Derivate (**B**) über die entsprechenden Phosphorylverbindungen, wie z.B. die 2,2'-Bis(di-*alkyl*-methylphosphonat)-1,1'-Binaphthyl-Verbindungen vorgestellt (Schema 57).



$R = \text{iso-Pr (2), Me (3), Et (4), n-Bu (5)}$

Schema 57 Darstellung der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-*alkyl*-methylphosphonate) **2 - 5**

Ausgangsverbindung war wie in den meisten Umsetzungen 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl **1**, das in einer Arbuzov-Reaktion mit dem entsprechenden Tri-(*iso*)-alkylphosphit $P(OR)_3$ erwartungsgemäß die entsprechenden 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-alkyl-methylphosphonate) **2** – **5** lieferte. Ein bekanntes Beispiel für stabile, oxidierte Bisphosphine ist 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(methyl-diphenylphosphinoxid) (NAPHOS-Dioxid), das als geeigneter „NAPHOS-Speicher“ dient und bei reduktiver Einwirkung von Methylchlorosilan das entsprechende Bisphosphin nahezu quantitativ liefert [164, 165].

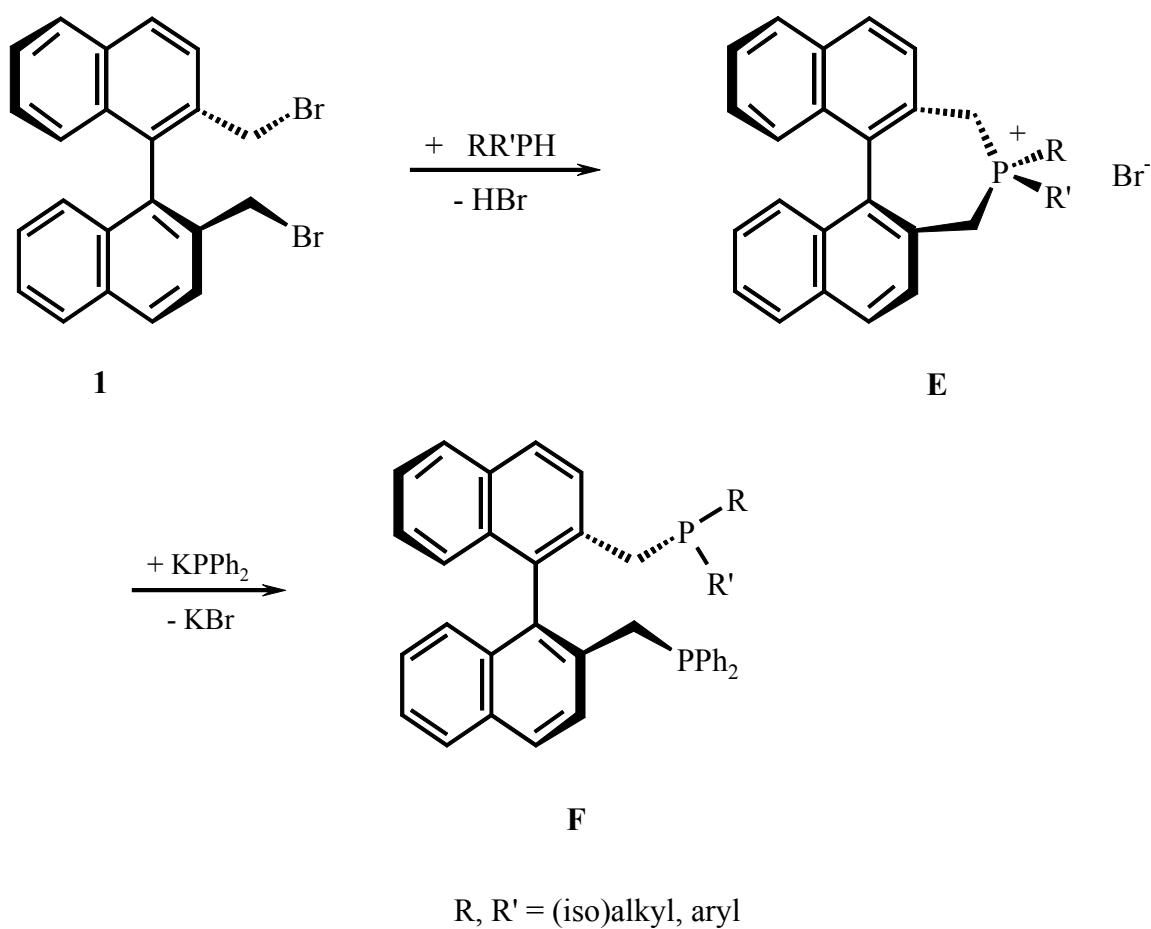


Schema 58 Reduktion von NAPHOS-Dioxid unter Bildung des „freien“ Bisphosphins

Die Verbindungen **2** – **5** wurden sowohl durch Elementaranalyse als auch massenspektrometrisch (EI) und NMR-spektroskopisch (^1H , ^{13}C , ^{31}P) charakterisiert. Zusätzlich wurden von **2** und **3** kristallographisch geeignete Einkristalle und entsprechende Röntgenstrukturen erhalten. In ihren Molekülstrukturen wirken sich sterische Effekte in einer starken Verzerung des Binaphthyl-Systems aus, mit einer annähernd rechtwinkligen Anordnung der Naphthylebenen zueinander. Die π -gebundenen Sauerstoffatome sind hierbei antiperiplanar positioniert.

Die in **Kapitel 3** diskutierten Phosphepiniumsalze nehmen eine zentrale Rolle in dieser Arbeit ein, da sie als synthetisch wertvolle und stabile Intermediate zur Darstellung chiraler Phosphine, Phosphinoxide und Ylide nach Wittig [177] zum Einsatz kommen. Sie

repräsentieren in dieser Eigenschaft eine Gruppe oxidations- und luftbeständiger Speicher für die Synthese chiraler zweizähliger Diphosphine mit C_2 -Symmetrie als potentielle Liganden für hochenantioselektive Katalysen. Ausgehend aus 2,2'-Bis(bromomethyl)-1,1'-Binaphthyl **1** und den jeweiligen Di((iso)alkyl/aryl)phosphinen wurden hier die Phosphepinium-Bromide **10** – **15** (**E**, Schema 59) dargestellt. Diese machen in einer anschließenden Ringöffnung durch Diphenylphosphid Bisphosphine vom Typ **F** zugänglich (s. NAPHOS [152]).



Schema 59 Synthese von Bisphosphinen **F** über Phosphepiniumsalze vom Typ **E**

Die unterschiedlichen, nucleopilen Alkyl/Aryl-Phosphine $RR'PH$ ($R, R' = Ph, t\text{-Bu, iso-Pr, Et}$) bilden mit einer toluolischen Lösung vom Dibromid **1** nach 8 Stunden unter Rückfluss

entsprechende Phosphepiniumbromid als farblose, hochschmelzende ($T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) Salze in relativ guten Ausbeuten [19].

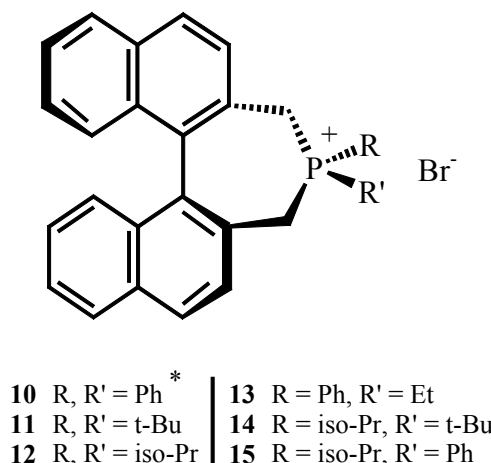
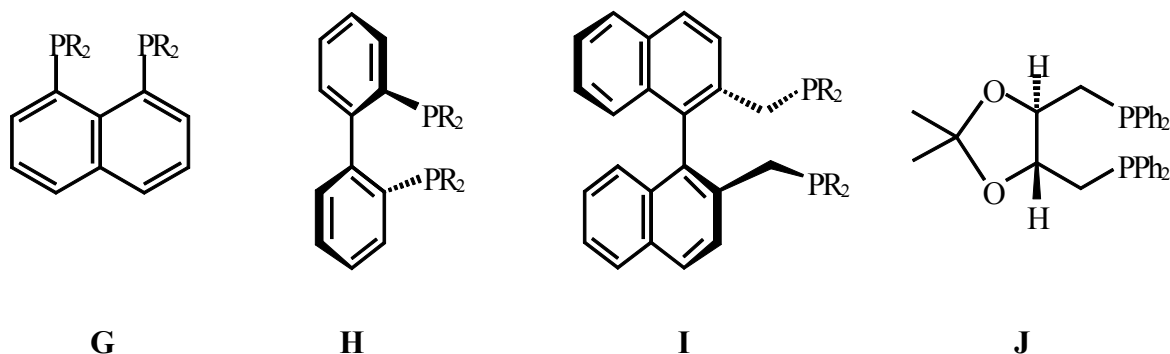


Abb. 47 Nach Schema 59 synthetisierte Phosphepinium-Bromide; * **10** ist bekannt [152]

Sämtliche Salze **10** – **15** wurden vollständig charakterisiert und teilweise röntgenstrukturanalytisch untersucht. Die δ_P -Werte von **10** – **15** zeigen einen allgemein bei Phosphepiniumsalzen häufig beobachteten Trend. Neben der erwarteten Tieffeldverschiebung bei der Überführung von Phosphinen in Phosphoniumsalze bzw. hier in Phosphepiniumsalze wurde außerdem eine Hochfeldverschiebung iso-Alkyl-substituierter Bromide **11**, **12**, **14** gegenüber n-Alkyl- bzw. phenylsubstituierten Salzen **10**, **13** und **15** beobachtet [183, 184]. Angesichts der Anwesenheit diastereotoper Methylprotonen wurden in den ^1H -NMR-Spektren wie zuvor in Kapitel 2 für die Phosphonate **2** – **5** auch für die Bromide **10** – **15** teilweise komplexe ABX-Spinsysteme höherer Ordnung aufgenommen. Mit Ausnahme des t-Bu/iso-Pr-Phosphepiniumbromids **14** wurden für sämtliche Salze kristallographisch geeignete Einkristalle erhalten. Der zu Lasten einer freien Drehbarkeit der 1,1'-Bindung gehende Ringschluss bringt folgerichtig eine Abnahme des interplanaren Winkels entlang der C1/C1'-Achse beim Vergleich mit den acyclischen Bisphosphonaten **2** und **3** mit sich. Für die Phosphoratome war in allen Fällen eine annähernd tetraedrische Koordination erkennbar. Als Folge des zur Kristallisation eingesetzten Methanols als Lösungsmittel wurden zusätzlich C-H...Br-, C-

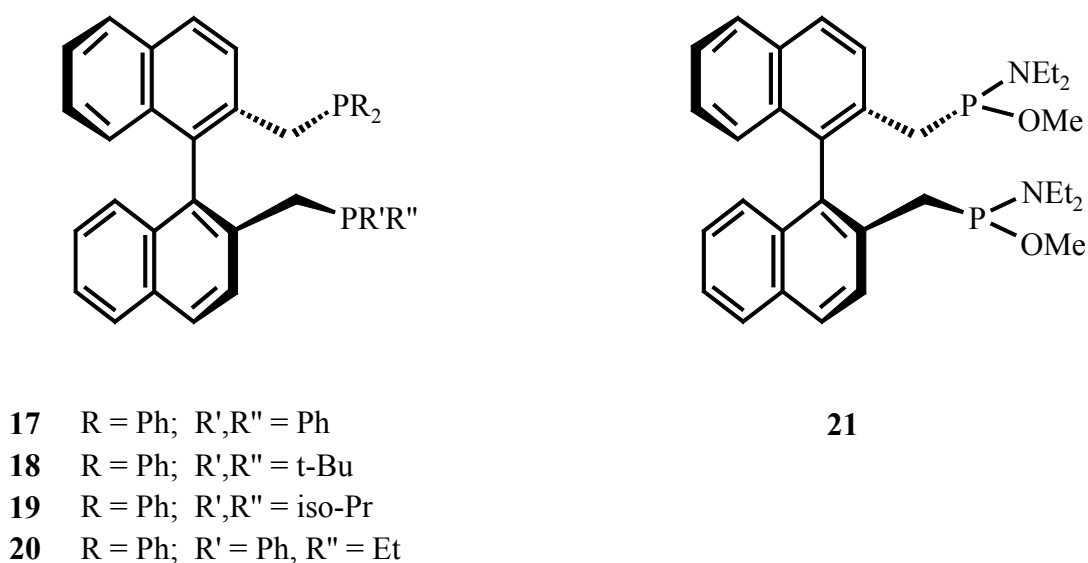
H...O- und klassische O-H...Br-Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Am Beispiel der Strukturen von **10** und **11** wurden schließlich die erhaltenen Röntgenstrukturanalysen und entsprechende Daten durch Anwendung des Programms „Chem 3D“ der Cambridge Soft Corporation [192] iterativ verglichen und in einer guten Übereinstimmung bestätigt.

Einen ähnlichen Verlauf kann man in **Kapitel 4** verfolgen. In Anlehnung an Kapitel 3 und der dort angedeuteten weiteren Umsetzungsmöglichkeiten (vgl. Schema 59) der Phosphepiniumsalze wird hier die Synthese und Charakterisierung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Bis(di-alkyl/aryl-methyl)-Phosphinen beschrieben. Die Substanzklasse dieser und ähnlicher Phosphine als chirale Liganden hat sich durch eine außerordentlich hohe Selektivität bei asymmetrischen katalytischen Umsetzungen ausgezeichnet. Derartige Systeme wie z.B. insbesondere 1,8-Naphthalin-, 4,4'- oder 2,2'-Biphenyl- und 1,1'-Binaphthyl-verbrückte ditertiäre Phosphine können über die Reaktion entsprechender Organolithium-Derivate mit Chlorphosphinen erhalten werden [198] (Schema 60).



Schema 60 Ditertiäre Phosphine **G – J** mit organischen Resten R = z.B. Me, Ph, p-Toluol

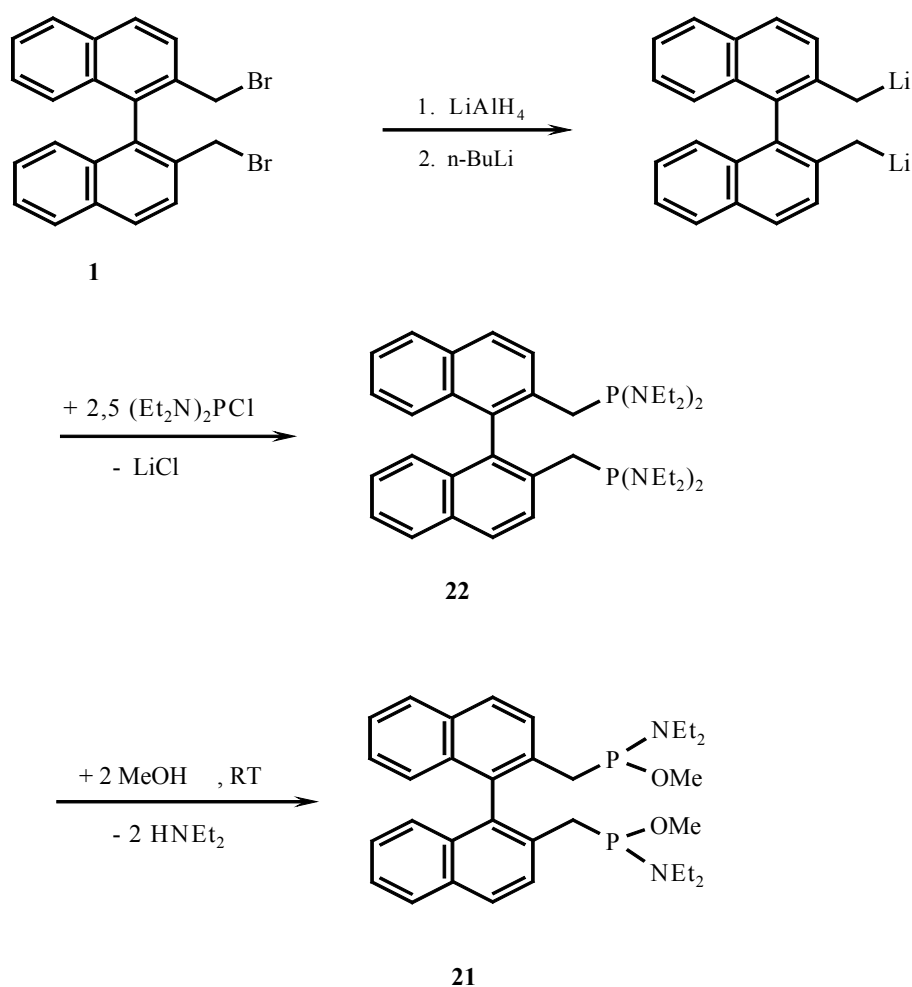
Das Hauptaugenmerk richtet sich in Kapitel 4 auf Verbindungen vom Typ **I**, den sogenannten P-unsymmetrisch-substituierten Derivaten von NAPHOS als potentielle zweizählige Bisphosphin-Liganden [19]. Eine mögliche Syntheseroute der Bisphosphine **I** zeigt Schema 59; die daraus resultierenden Verbindungen **17 - 20** sind in Schema 61 zusammengefasst.



Schema 61

Nach Schema 59 verläuft die Darstellung der Phosphine **17** – **20** stets in zwei Schritten, ausgehend von der Umsetzung des Dibromids **1** mit den jeweiligen sekundären Alkyl/Aryl-Phosphinen $RR'PH$ unter Bildung der stabilen intermediären Salze **10** – **13**. Im zweiten Schritt werden schließlich in Ringöffnungs-Reaktionen durch nucleophilen Angriff eines Diphenylphosphid-Anions $[PPh_2]^-$ auf eines der α -ständigen Methylen-Kohlenstoffatome die P-unsymmetrisch substituierten NAPHOS-Derivate **17** – **20** erhalten (Schema 35).

Das Bisphosphonit 2,2'-Bis[(diethylamino-methoxy)-phosphinomethyl]-1,1'-Binaphthyl **21** dagegen ließ sich über die Dilithiierung von **1** (2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-Binaphthyl) mit anschließender Phosphin-Insertion durch Umsetzung mit Bis(diethylamino)-chlorphosphin unter Bildung von 2,2'-Bis[diethylamino-phosphinomethyl]-1,1'-Binaphthyl **22** [216] und abschließender partieller Alkoholyse aufbauen (Schema 62).



Schema 62 Synthese von 2,2'-Bis[diethylamino-methoxyphosphinomethyl]-1,1'-binaphthyl **21**.

Die Verbindungen **17** – **21** wurden vollständig charakterisiert und für **18** und **21** zusätzlich Röntgenstrukturanalysen angefertigt. Bei Betrachtung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **17** – **20** zeigen sich relativ einheitliche δ_{P} -Werte. Die Signale phenylsubstituierter Phosphoratome P_{A} sind im Vergleich zu (Iso)-alkylsubstituierten P_{B} hochfeldverschoben. Dagegen setzt sich der δ_{P} -Wert von **21** weit von den übrigen im tiefen Feld ab. Hierfür kommen gleich mehrere Faktoren in Frage. Die Substitution von Alkyl- gegen Alkoxy-Gruppen bewirkt durch Valenzwinkeländerung und von Alkyl- gegen Amino-Gruppen durch Austausch von Kohlenstoff gegen Stickstoff eine Erhöhung der Elektronegativität und somit insgesamt eine starke Tieffeldverschiebung [217, 218]. In den ^1H -NMR-Spektren von **17** – **21** wurden lediglich komplexe Multipletts beobachtet (Tab. 17). Die zu

erwartenden Aufspaltungen aufgrund von Kopplungen und Diastereotopie führten hier zu komplizierten und schwer auflösbaren Spinsystemen.

Die für Verbindungen **18** und **21** erhaltenen Molekülstrukturen stellen erstmalig röntgenographisch charakterisierte, nicht rein phenylsubstituierte, 2,2'-Bis(diphosphino-methyl)-1,1'-Binaphthyl-Systeme dar. Wie bereits für **10** und **11** durchgeführt wurden auch die Strukturen von **18** und **21** nach „Chem3D“ simuliert (Abschn. 3.2.2) [192]. Exemplarisch sei hier die in guter Übereinstimmung mit der Röntgenstrukturanalyse stehende, berechnete Struktur von **18** abgebildet (Abb. 48).

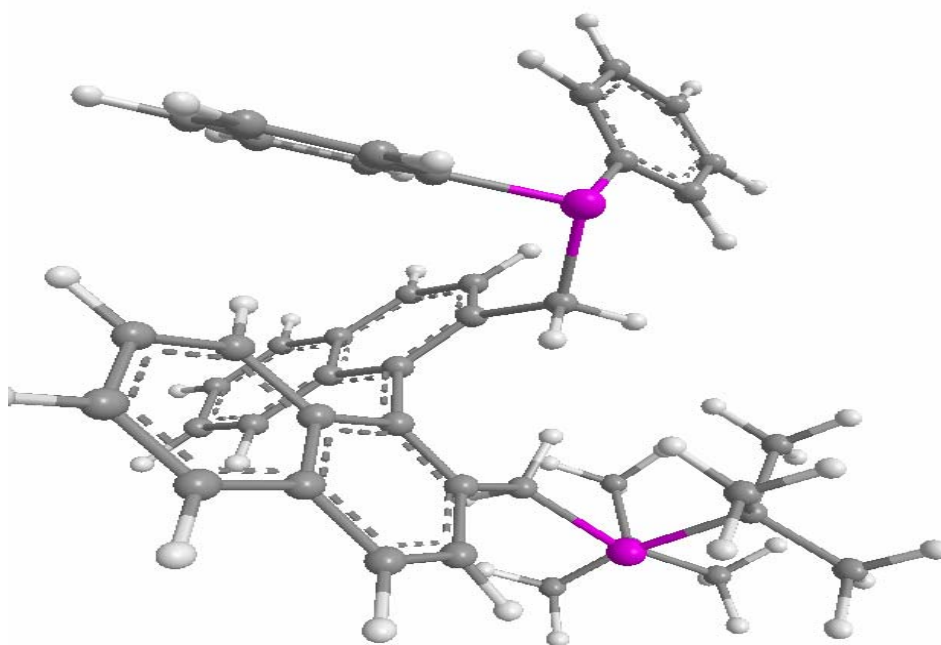
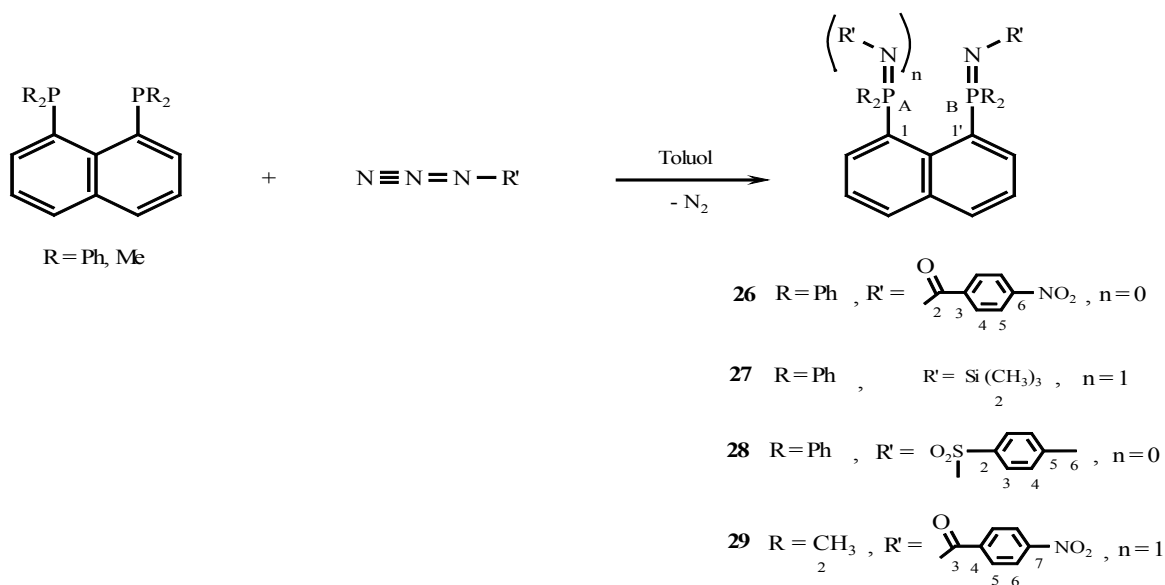


Abb. 48 Nach „Chem3D“ berechnete Struktur von **18**

Mit der Bedeutung und speziellen Anwendung der Staudinger-Reaktion zur Bildung von Phosphinimiden mit einem Naphthalin-Kern, als weitere Vertreter in der Klasse hemilabiler Liganden beschäftigt sich **Kapitel 5**. Derartig eingestufte Ligandentypen verfügen über zwei unterschiedliche Donatorzentren, bestehend aus einem „weichen“ Donatoratom mit starker Bindungsaffinität zu „weichen“ Übergangsmetallen wie Rh(I),

Pt(II) oder Ru(II), und einem „harten“ Donatoratom mit einer vergleichsweise schwächer ausgeprägten, labilen Koordinationsbindung zum Metall, die in der Folge nach Dissoziation eine freie Koordinationsstelle für die Bindung des Substrats bietet [233] wie am Beispiel der Rhodiumkomplexe bei der Hydroformylierung von Olefinen beobachtet wird [234]. Während Bisphosphine mit Übergangsmetallen *stabile*, *sechsgliedrige* Chelatringe bilden [240], reagieren Monochalcogenide der Bisphosphine z.B. vom Typ 1-RR'P-(C₁₀H₆)-8-P(:E)RR' (E = O, S, Se, NR''); C₁₀H₆ = Naphthalin) zu *labilen*, *siebgliedrigen* Chelaten, die für katalytische Umsetzungen in besonderer Weise geeignet sind [234].

Für die in dieser Arbeit synthetisierten zweizähnigen Mono-(n = 0) und Di-(n = 1) Phosphinimide **26** – **29** mit einem Naphthalin-Rückgrat kann von folgendem Schema ausgegangen werden.



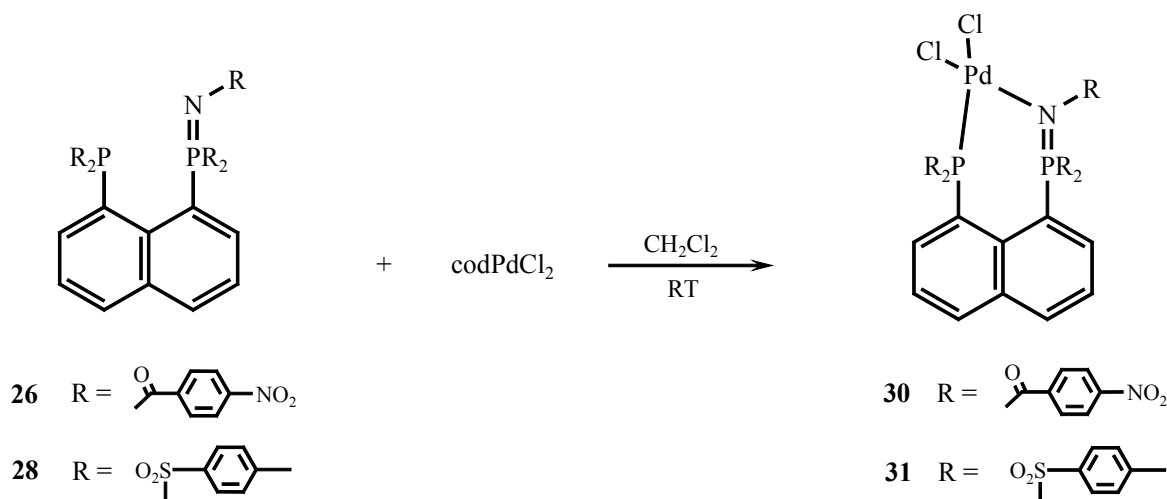
Schema 63

Die hier eingesetzten Reagenzien wie p-Nitrobenzoylazid und p-Toluolsulfonsäureazid zeigten dabei mit sowohl negativen mesomeren (+M-Effekt) als auch negativen induktiven

Effekten (-I-Effekt), trotz gleichzeitig vorhandenen relativ großem Raumbedarfs, eine im Vergleich zu Trimethylsilylazid höhere Elektrophilie und somit auch höhere Reaktivität.

Bei der Durchführung der Umsetzungen wurde jeweils dppn in Toluol suspendiert und bei 0°C äquimolar mit den jeweiligen Aziden versetzt. Während die Reaktionen mit Nitrobenzoyl- und Toluolsulfonsäureazid bei 50 – 60°C innerhalb von 24h relativ glatt verliefen, wurde beim Einsatz von Trimethylsilylazid ein Überschuss der Azidkomponente und eine erhöhte Reaktionsdauer sowie Reaktionstemperatur (80°C) benötigt. Die relativ zu Alkylaziden geringer ausgeprägte Reaktivität des Trimethylsilylazids ist hinlänglich bekannt [243].

Die beiden Monophosphinimide **26** und **28** wurden schließlich als hemilabile Liganden durch eine bereitwillige P,N-Koordination zur Bildung der Palladiumkomplexe **30** und **31** eingesetzt. Die Komplexierung dieser Liganden an weitere „weiche“ Übergangsmetalle wie Pt(II), Ru(II) und insbesondere Rh(I) lassen auf eine mögliche Anwendung in der Katalyse schließen [231-234]. Neben der Bildung von Rhodium- und Platin-Komplexen ist nach dem „weich-weich“-Konzept [233] eine P,N-Koordination mit Palladium-Verbindungen eine zur Veranschaulichung denkbare und vergleichsweise günstigere Alternative (Schema 64).



Schema 64

Sowohl die Phosphinimide **26** – **29** als auch die Palladium-Komplexe **30** und **31** wurden erfolgreich charakterisiert. Dabei wurden für die Verbindungen **26**, **30** und **31** kristallographisch geeignete Einkristalle und die daraus folgenden Röntgenstrukturen erhalten.

Für die einfach substituierten Monophosphinimide **26**, **27** und die Komplexe **30**, **31** wurden erwartungsgemäß jeweils scharfe Dubletts für die inäquivalenten Phosphoratome P_A und P_B in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren beobachtet. Aufgrund der räumlichen Nähe der *peri*-Substituenten in 1,8-Naphthalin-Systemen und der Größe der erhaltenen P,P-Kopplungskonstanten sind die Dubletts auf eine „through-space“-Kopplung zwischen den λ^3 und λ^5 -Phosphoratomen zurückzuführen [244]. Vergleicht man die beiden korrespondierenden Ligand/Komplex-Paare **26** und **30** bzw. **28** und **31** miteinander, so fällt für die λ^3 - P_A -Atome nach der Komplexbildung eine weitaus stärkere Tieffeldverschiebung auf als für die koordinativ unveränderten λ^5 - P_B -Atome (P_A : $\Delta\delta_P = 56.2$ in **26/30** bzw. $\Delta\delta_P = 45.3$ in **28/31**; P_B : $\Delta\delta_P = 15.1$ bzw. $\Delta\delta_P = 17.2$).

Die sterische Überladung der Moleküle in den Verbindungen **26**, **30** und **31** bewirkt einige interessante Verzerrungen und Verdrängung von Atomgruppen bis hin zu erheblichen Deformationen des planaren Naphthalin-Kerns. Infolge der außerordentlichen Nähe sperriger Gruppen an den *peri*-ständigen Phosphoratomen kommt es sowohl zu *in-plane*- als auch *out-of-plane*-Verzerrungen bezogen auf das ideal-planare Naphthalin-Ringsystem. Die Verzerrung im Naphthyl-Gerüst wird besonders deutlich durch die gegenseitige Verdrängung der Phosphorgruppen in entgegengesetzte Richtungen aus den Naphthyl-Ebenen heraus wie man z.B. an der Einstellung der Perspektive von **31** gut erkennen kann (Abb. 49). Verglichen mit **26** kommt es bei **30** und **31** zur weiteren Zunahme der sterischen Überladung, jedoch gleichzeitig zur Stabilisierung des Moleküls durch die Bildung eines Übergangsmetall-Chelat-Komplexes. Das Palladium ist in beiden Verbindungen jeweils quadratisch-planar über Phosphor(III) und dem Stickstoffatom des Phosphinimido-Zentrums koordiniert. Die Chloratome sind jeweils *cis*-ständig zueinander angeordnet.

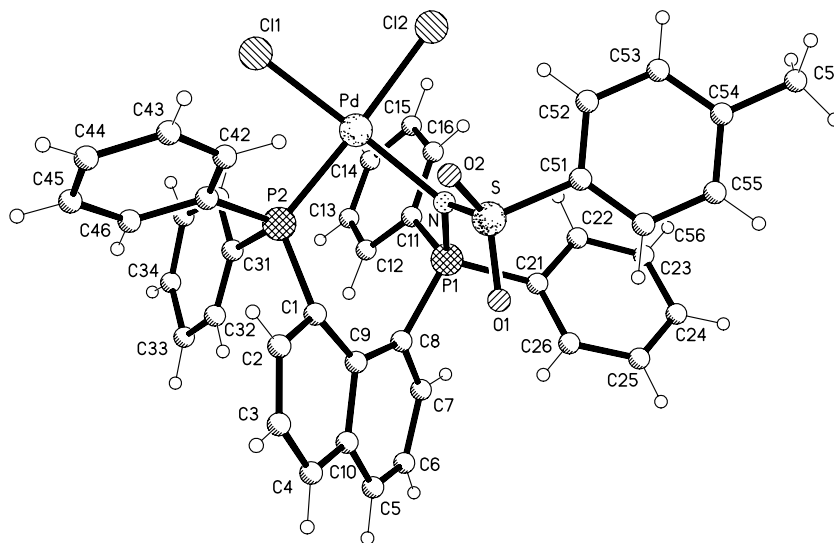
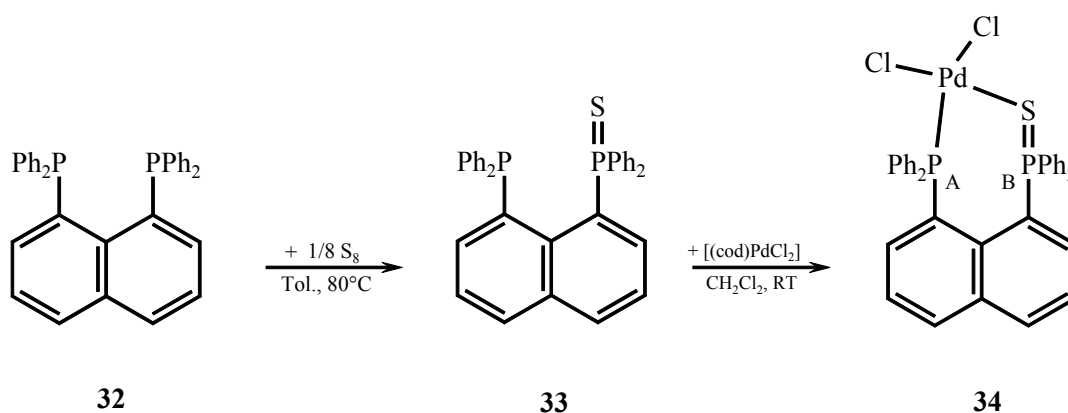


Abb. 49 Die Molekülstruktur von **31** im Kristall

In Kapitel 5 werden weitere Pd-Komplexe mit interessanten Röntgenstrukturen diskutiert. Wie in der Literatur beschrieben, sind anstelle der Monophosphinimide ebenfalls die analogen Monochalcogenide von Bisphosphinen des Typs $R_2P-Y-P(X)R'_2$ ($X = O, S, Se$; $Y =$ organisches Gerüst) ebenfalls als hemilabile Liganden geeignet [249 - 251], die sich teilweise auch durch katalytische Aktivität industriell auszeichnen konnten [252]. Zum Vergleich mit den in dieser Arbeit beschriebenen Pd-Komplexen der Phosphinimide **30** und **31** wurde der thioanaloge Pd-Komplex **34** synthetisiert und u.a. kristallographisch charakterisiert (Schema 65).



Schema 65 Komplexierung des hemilabilen Liganden **33** mit $[(\text{cod})\text{PdCl}_2]$

Von Strukturen Pd(II)-koordinierter Phosphino-Phosphinothionyl-Liganden sind bislang relativ wenige Beispiele in der Literatur bekannt [237a, 238]. Die Molekülstruktur von **34** zeigt Abbildung 50.

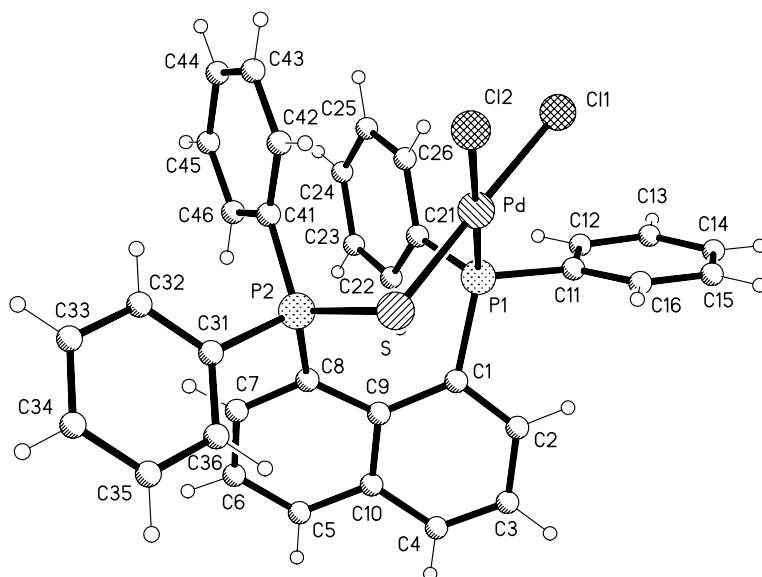
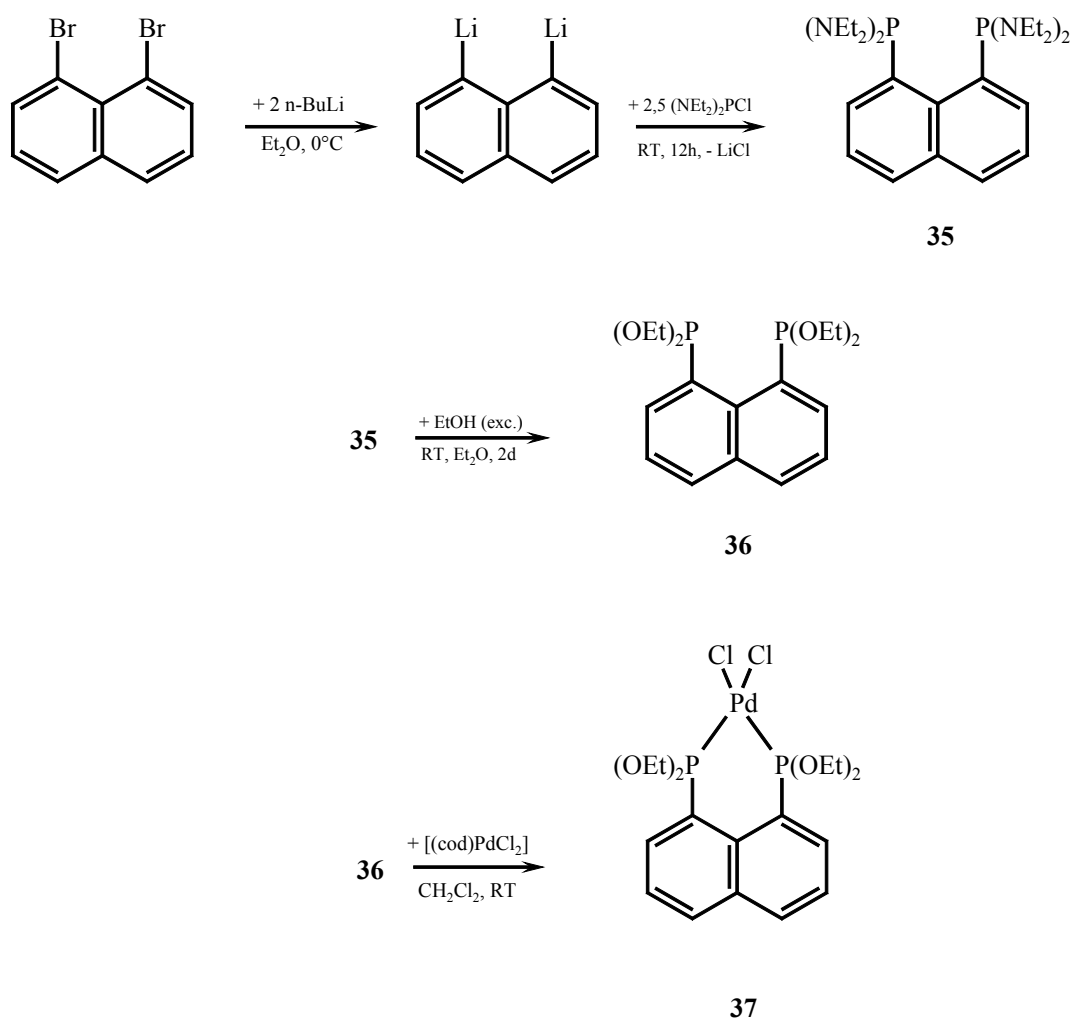


Abb. 50 Die Molekülstruktur von **34** im Kristall

Die Struktur der unsymmetrischen Verbindung **34** zeigt wie erwartet ein quadratisch-planar koordiniertes Palladiumatom in einem siebengliedrigen Chelatring. Verglichen mit **30** und **31** (N-koordiniertes Pd) fällt hier (S-koordiniertes Pd) die Differenz der Pd-Cl-Bindungslängen untereinander geringer aus. Die bereits angesprochenen *out-of-plane*- und *in-plane*-Verzerrungen werden in Abbildung 48 besonders deutlich erkennbar.

Neben den unsymmetrisch substituierten hemilabilen Liganden spielen insbesondere Bisphosphine und Bisphosphonite eine wesentliche Rolle in der Koordinationschemie und der homogenen Katalyse. Aufgrund der elektronenziehenden Alkoxy-Gruppen zeigen die Phosphite schwächere σ -Donor, jedoch stärkere π -Akzeptor-Eigenschaften als die entsprechenden Phosphine [214]. Die π -Bindungsfähigkeit der Phosphonite $\text{RP}(\text{OR}')_2$ und

der Phosphinate $R_2P(OR')$ liegt vergleichsweise zwischen der entsprechenden Phosphite und Phosphine und fällt gemäß der Reihe $P(OR)_3 > RP(OR')_2 > R_2P(OR') > PR_3$ (z.B. $R = R' = Ph$). Infolge dieser stärker ausgeprägten π -Bindungstendenz bilden Phosphonite elektronenarme Übergangsmetall-Komplexe mit kürzeren Metall-Phosphor-Bindungen im Gegensatz zu den jeweils analogen Phosphinkomplexen [215]. Gegenwärtig erweisen sich Mono- und Bisphosphonite als effektive Liganden bei der Rh-katalysierten asymmetrischen Hydrierung, Hydrosylierung und Hydroformylierung [210, 213]. In diesem Zusammenhang wird auch die Synthese und Charakterisierung von 1,8-Bis[(diethoxy)phosphino]naphthalin **36** sowie die Reaktion mit $[(cod)PdCl_2]$ zu **37** in Kapitel 5 beschrieben (Schema 66).



Schema 66 Synthese und Komplexierung von 1,8-Bis[(diethoxy)phosphino]-Naphthalin **36**

Nach vollständiger Charakterisierung und umfassender Kristallisation wurde auch für **37** eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Der Komplex enthält vergleichbar mit Verbindung **34** eine quadratisch planare Anordnung an Palladium. Der sechsgliedrige Chelatring in **37** nimmt eine Twist-Konformation an und der Naphthalin-Ring zeigt eine Abweichung von der ideal planaren Anordnung (vgl. auch **30**, **31** und **34**). Allgemein bringt die Einführung divalenter Brücken X (z.B. X = O oder Übergangsmetall-Atome) in 1,8-Bis(phosphino)-Naphthalinsysteme eine Aufhebung abstoßender Wechselwirkungen zwischen einsamen Elektronenpaaren mit sich und führt somit zur Abnahme der sterischen Spannung des gesamten Moleküls.

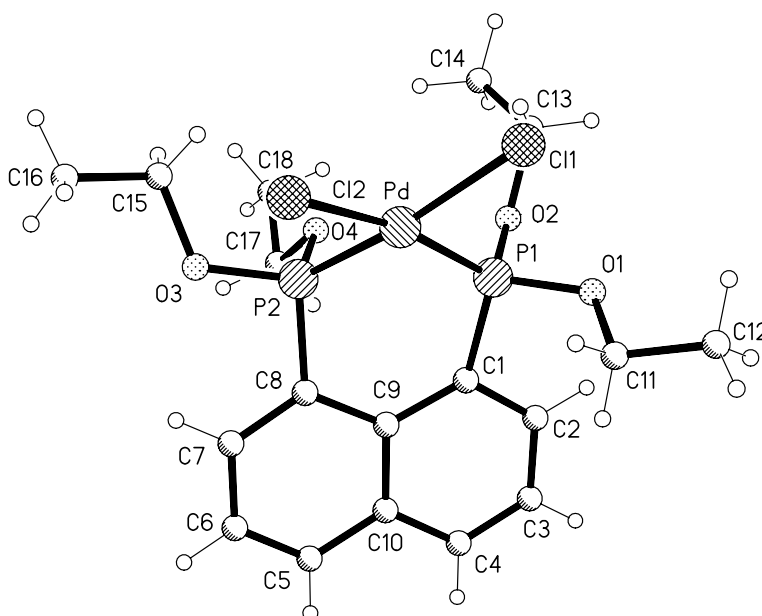


Abb. 51 Die Molekülstruktur von **37** im Kristall

Abschließend sei auf die Möglichkeit der Racematspaltung mit Hilfe von speziellen Palladium-Komplexen hingewiesen. Für diesen Zweck eignen sich insbesondere optisch aktive Racematspaltungsreagenzien. Die Verwendung von optisch aktiven Übergangsmetallkomplexen als spaltende Reagenzien für P-chirale, racemische Phosphine

erwies sich als besonders erfolgreiche Methode. Insbesondere sind es die chiralen Palladium(II)-Komplexe des 1-Phenylethylamins **38** und 1-Naphthylethylamins **39**, die hierzu breite Anwendung gefunden haben [266] (Abb. 52).

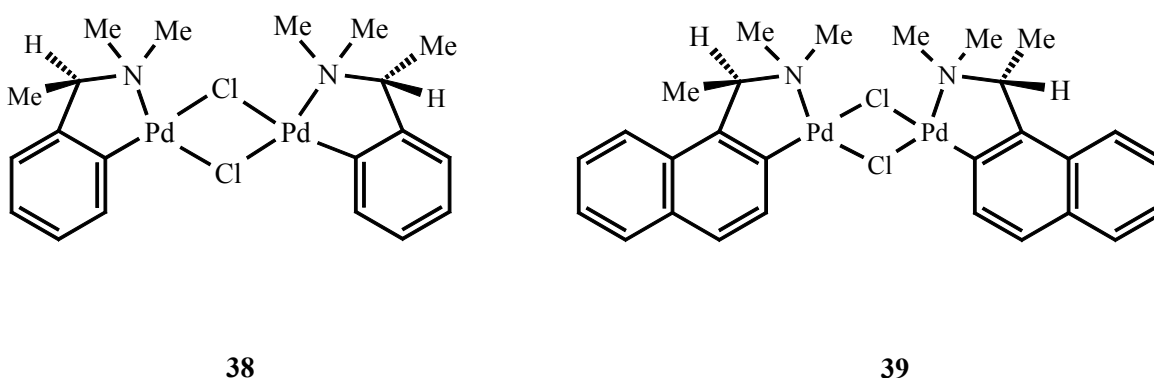
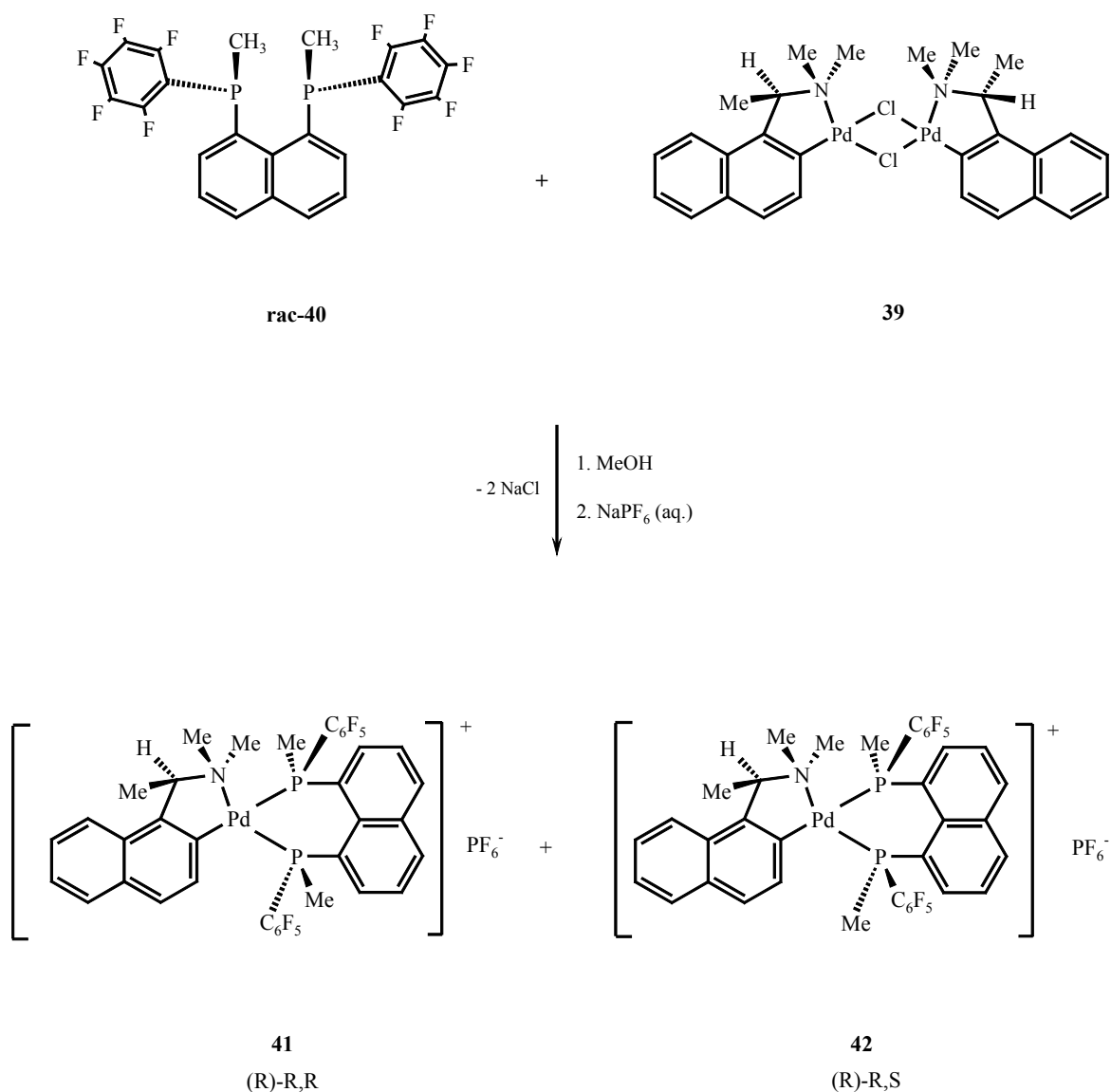


Abb. 52 Palladium(II)-Komplexe **38** und **39** von 1-Phenyl- und 1-Naphthylamin als chirale Racematspaltungsreagenzien

Besonders zur Spaltung von Racematen *zweizähliger* Phosphinliganden bewährten sich nach S. B. Wild et al. die Komplexe **38** und **39** [267]. Schema 67 beschreibt die Spaltung von *rac*-1,8-Di(methyl-pentafluorphenyl-phosphino)naphthalin *rac*-**40** mit Hilfe von Bis(μ -chloro)bis[(R)-1-[1-(dimethylamino)-ethyl]-2-naphthyl-C,N]dipalladium(II) (**39**, Abb. 52). Nach erfolgter 2.5 stündiger Reaktionsdauer bei Raumtemperatur wurden die Diastereomeren-Salze **41** und **42** durch Zugabe von NaPF₆(aq.) gefällt und gereinigt. Zur Trennung der Salze wurde aus einem Aceton/Hexan-Gemisch umkristallisiert und das (R)-R,R- bzw. (R)-S,S-Diastereomer **41** und das (R)-R,S- bzw. (R)-S,R-Diastereomer **42** im Verhältnis von 2:1 in insgesamt 76%iger Rohausbeute erhalten (Schema 67).



Schema 67 Syntheseweg der Diastereomeren-Salze **41** und **42**

Die diastereomeren Salze (R)-R,R **41** und (R)-R,S **42** wurden sowohl ³¹P-, ¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch (FAB positiv) und durch Elementaranalyse charakterisiert. Verglichen mit dem δ_P-Wert für den freien Liganden **rac-40** führt die Koordination mit dem Pd-Komplex bei **41** zu einer deutlichen mittleren Tieffeldverschiebung von Δδ_P = 28.95 bzw. 50.81 und bei **42** von Δδ_P = 19.29 bzw. 37.59. Die durch die Koordination zum Metall hervorgerufene Entschirmung des P(III)-Zentrums

kann hier ebenfalls durch den stabilisierenden Effekt der Chelatringbildung erklärt werden [270]. Die ^{19}F -NMR-Spektren von **41** und **42** zeigen jeweils auffällige Dubletts bei $\delta_{\text{F}} = -73.1$ mit Kopplungskonstanten von $J = -707$ Hz die möglicherweise auf „through-space“-Kopplungen deuten. Weiterhin wurden scharfe Signalsätze (komplexe Multipletts) für **41** bzw. **42** bei $\delta_{\text{F}} = -131.84$ bzw. -133.09 (*ortho*-F), -148.51 bzw. -148.68 (*para*-F) und -160.54 bzw. -160.09 (*meta*-F) beobachtet, womit die freie Drehbarkeit der P-C₆F₅-Bindung bei gegebener Temperatur belegt wird. Im ^1H -NMR-Spektrum überlagern sich teilweise ein [A₃A₃'M₂M₂'XX']-Spinsystem (A,A' = H; M,M' = F und X,X' = P) und ein [A₃A₃'M₃X]-Spinsystem in einem insgesamt komplexen Spektrum 2. Ordnung.

Von Verbindung **41** wurden aus einem Aceton/Hexan-Kristallisationsansatz geeignete Einkristalle erhalten und somit eindeutig als (R)-R,R-Diastereomer identifiziert (Abb. 53).

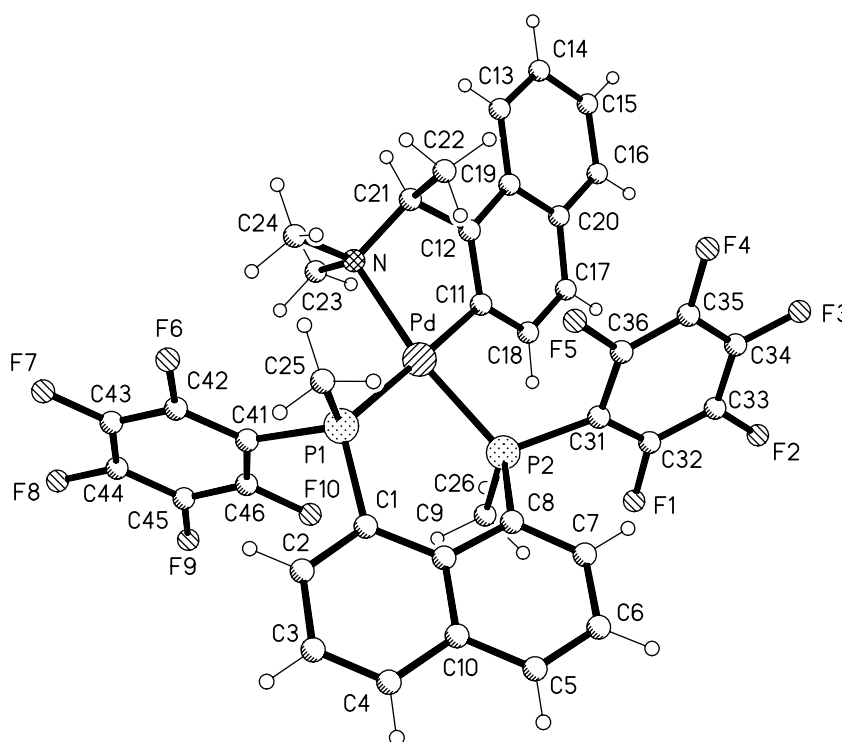


Abb. 53 Struktur des Kations von **41** im Kristall

Die starke Spannung im Gerüst der Molekülstruktur von **41** ist offensichtlich. Die im Gegensatz zu den starren Naphthylgruppen frei drehbaren Pentafluorphenylgruppen ordnen sich in einer Weise an, dass ihre Ebenen jeweils senkrecht zu denen der Naphthylgruppen stehen. Eine zentrale Position nimmt in der vorliegenden Anordnung das Palladiumatom ein. Das Metall stellt das Verbindungselement zweier Heterocyclen dar.

Die zuvor bei den Binaphthyl-Systemen angewandte Berechnung der jeweiligen Strukturen nach „Chem3D“ wurde für **41** ebenfalls erfolgreich durchgeführt. Im Unterschied dazu ist die verhältnismäßig stärkere Spannung des Gerüsts von **41** auch in der Simulation unverkennbar (Abb. 54). Die Twist-Anordnung des Chelat-Sechsrings ist hier anschaulich dargestellt.

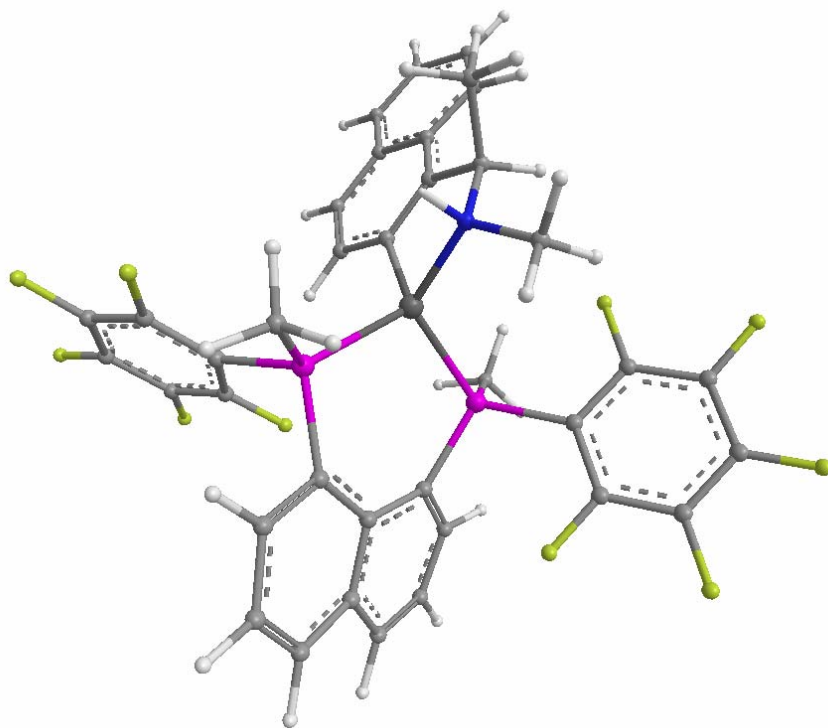


Abb. 54 Nach „Chem3D“ berechnete Struktur von **41**

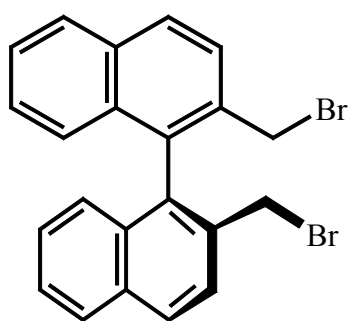
7. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

* = neue Verbindung

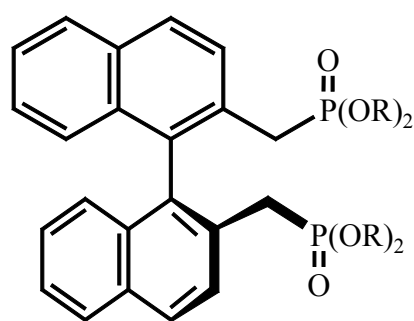
** = neue, nicht isolierte Verbindung (n.m.r-spektroskopisch charakterisiert)

*** = erwartete, jedoch nicht erhaltene Verbindung

(R: iso-Pr = iso-propyl; Me = methyl; Et = ethyl; n-Bu = n-butyl; t-Bu = tert-butyl); Ph = phenyl



1

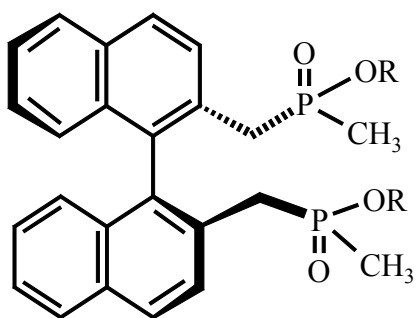


2* : R = iso-Pr

3* : R = Me

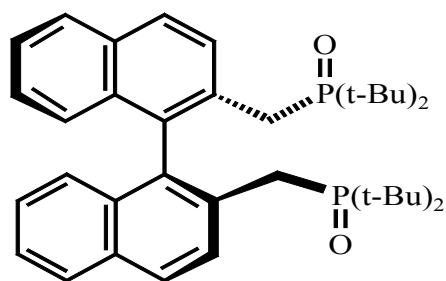
4* : R = Et

5* : R = n-Bu

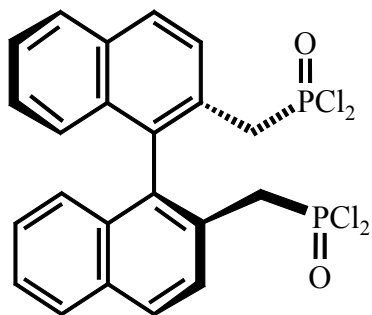


6** : R = Et

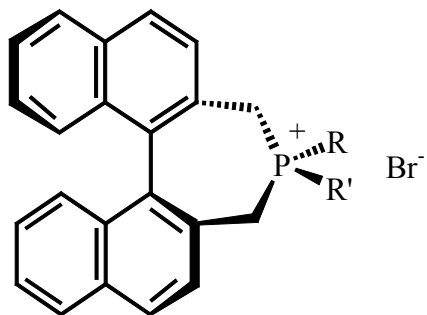
7** : R = iso-Pr



8**



9**



10 : R, R' = Ph

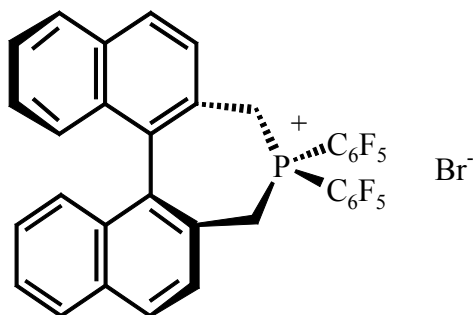
11* : R, R' = t-Bu

12* : R, R' = iso-Pr

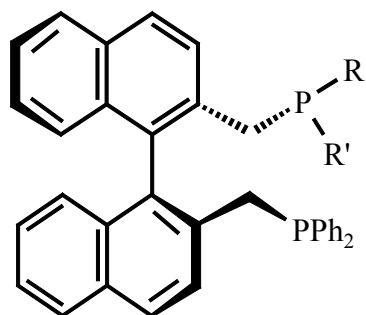
13* : R = Ph, R' = Et

14* : R = iso-Pr, R' = t-Bu

15* : R = iso-Pr, R' = Ph



16***

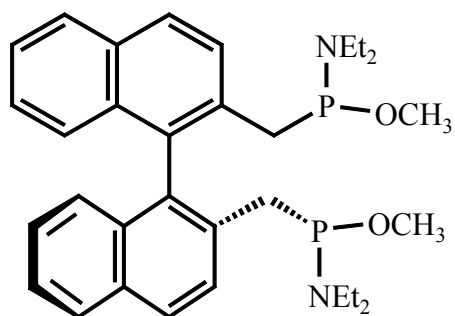


17 : R, R' = Ph

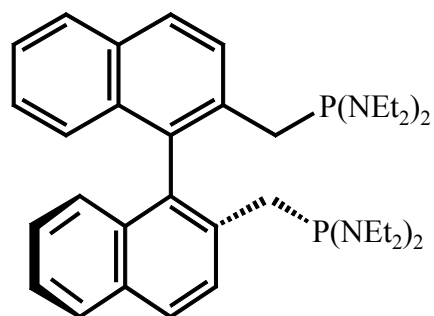
18* : R, R' = t-Bu

19* : R, R' = iso-Pr

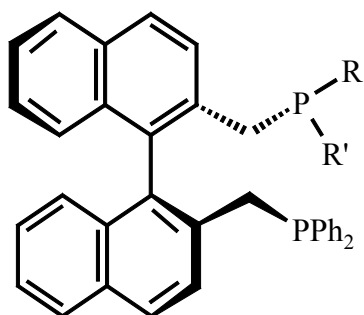
20* : R = Ph, R' = Et



21*

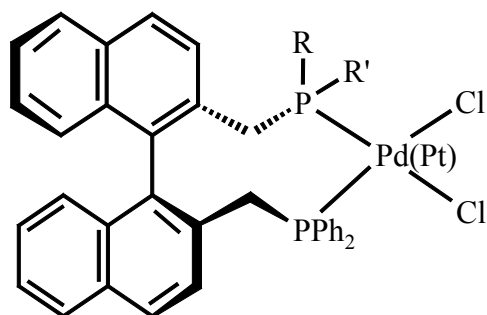


22



24a* : R = iso-Pr, R' = t-Bu**

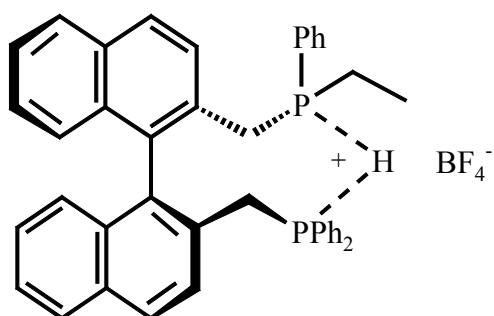
24b* : R = iso-Pr, R' = Ph**



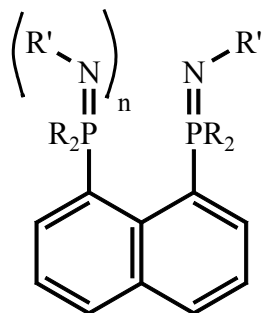
25a : R, R' = Ph

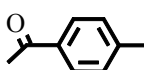
25b* : R = Ph, R' = Et**

25c* : R = iso-Pr, R' = t-Bu**

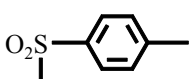


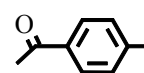
25d***

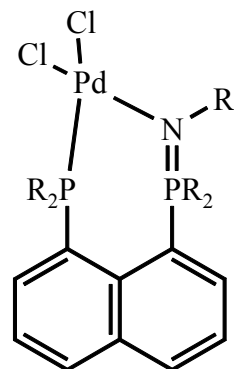


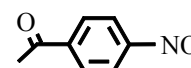
26* : R = Ph , R' =  , n = 0

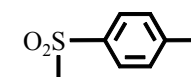
27* : R = Ph , R' = SiMe₃ , n = 1

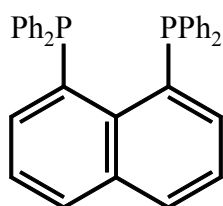
28* : R = Ph , R' =  , n = 0

29* : R = Me , R' =  , n = 1

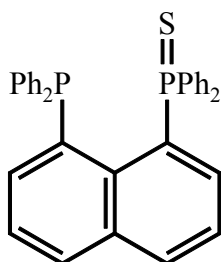


30* : R = 

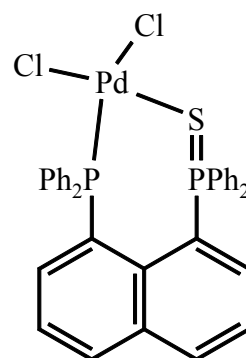
31* : R = 



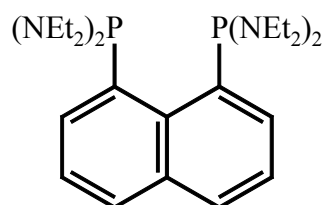
32



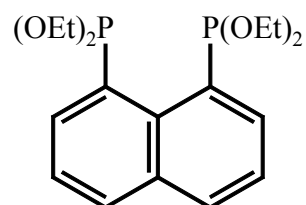
33



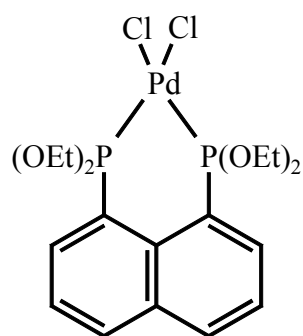
34*



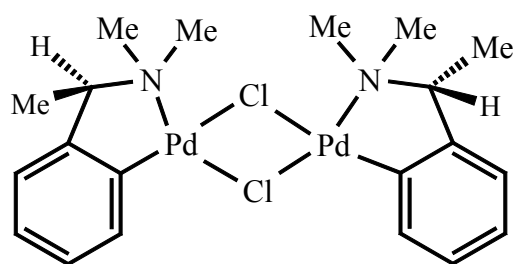
35



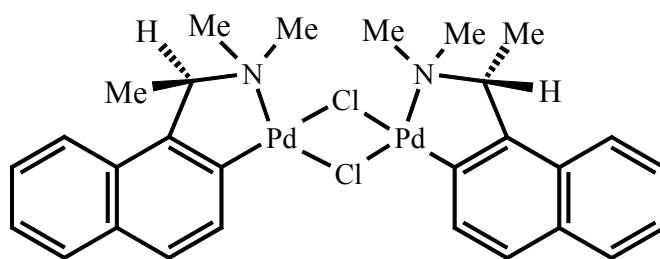
36



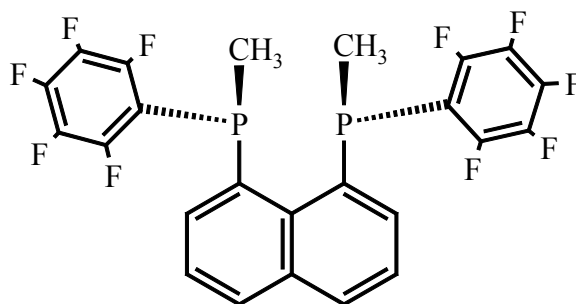
37*



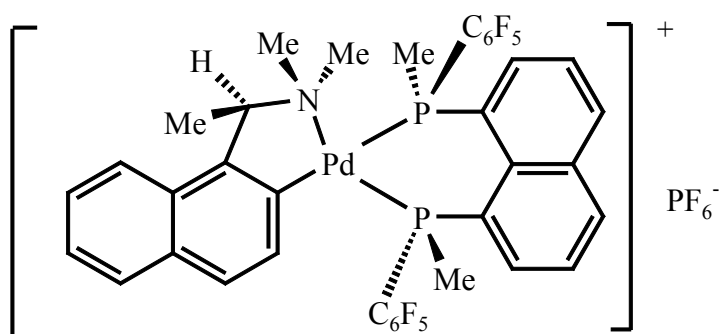
38



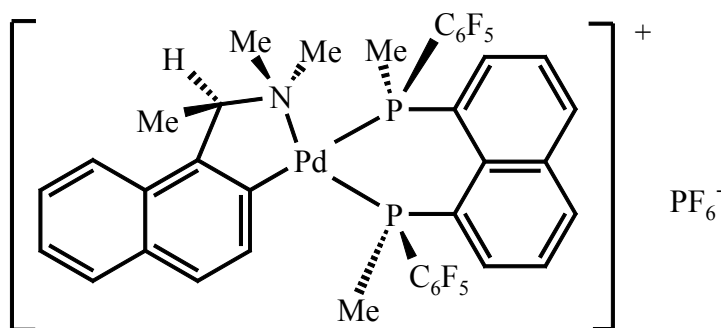
39



40



41*



42*

8. EXPERIMENTELLER TEIL

8.1 ALLGEMEINE HINWEISE

8.1.1 Arbeitsbedingungen

Alle Experimente wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit, in geschlossenen Systemen, in einer Atmosphäre von nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt (beheizter BTS-Katalysator, BASF AG, Ludwigshafen; anschließende Trocknung mit Silicagel und Sicapent). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet [271, 272] und über Molekularsieb aufbewahrt. Für die Umsetzungen wurden konventionelle Glasapparaturen (Schlenkrohre, Spritzen mit Metallkanülen, Mehrhalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter sowie Druckausgleich) benutzt, die vor Gebrauch evakuiert (0.1 mmHg), ausgeflammt und anschließend mit nachgereinigtem Stickstoff belüftet wurden. Zur Abtrennung von Feststoffen wurden, sofern nicht anders vermerkt, Umkehrfritten der Porositäten G3 und G4 verwendet. Die Reaktionsmischungen wurden ausschließlich magnetisch gerührt. Die verwendete Bezeichnung „im Vakuum“ (abgekürzt i.V.) ohne weitere Druckangabe bezieht sich auf einen Druck von ca. 0.1 mm Hg (0.1 Torr).

Zum Kühlen von Reaktionsgemischen wurden neben Eis-Kochsalz-Mischungen, Ethanol-Bäder mit flüssigem Stickstoff eingesetzt. Feststoffe wurden umkristallisiert, Flüssigkeiten durch Destillation über Vigreux-Kolonnen gereinigt. Die säulenchromatographische Aufarbeitung von Rohprodukten erfolgte mit Silicagel 60 (63-200 μ m, Merck, Darmstadt). Zur Dünnschichtchromatographie wurden konventionelle DC-Karten (Silicagel 60 F₂₅₄ Merck, Darmstadt) benutzt.

8.1.2 Handhabung, Beseitigung und Entsorgung der Chemikalien

Alle beschriebenen Umsetzungen wurden unter gut funktionierenden Abzügen durchgeführt. In Umgang mit den Chemikalien wurden die Gefahrenhinweise (R-Sätze) und Sicherheitsratschläge (S-Sätze) befolgt [273], soweit diese bekannt waren. Bei Verbindungen mit unbekannten Eigenschaften wurde stets von höchster Toxizität ausgegangen [274, 275]. Die Entsorgung wurde in gut belüfteten Laborabzügen mit der gebotenen Vorsicht und Sorgfalt durchgeführt [276, 277].

Die Lösungsmittel wurden, wenn möglich, zurückgewonnen und teilweise wiederverwendet. Andernfalls wurden sie in gekennzeichneten Sammelbehältern der Entsorgung zugeführt. Alkalimetallreste aus der Lösungsmittelvorbereitung wurden mit Isopropanol vorsichtig in die Alkoholate überführt. Ebenfalls aus der Lösungsmittel-trocknung anfallendes Phosphorpentoxid wurde abgetrennt und mittels eines Eisbades vorsichtig hydrolysiert. Die dabei anfallenden Lösungen wurden anschließend neutralisiert, eingeeengt und die Rückstände in fester Form als Sonderabfall entsorgt.

Phosphine sowie phosphinhaltige Verbindungen, die als Reaktionsrückstände anfielen, wurden mit alkalischer Wasserstoffperoxidlösung (ca. 10%ig) oder einer Brom-Dichlormethan-Lösung vorsichtig oxidiert und in weniger toxische Phosphorylverbindungen überführt, zur Trockene eingeeengt und die Rückstände in fester Form als Sonderabfall entsorgt.

Schwermetallhaltige Verbindungen wurden mit Königswasser oxidiert, die entstandenen Lösungen eingeeengt und die Schwermetallionen abschließend als schwerlösliche Sulfide bzw. Hydroxide gefällt und in entsprechend dafür vorgesehenen Behältern entsorgt.

8.1.3 NMR-Spektren

Die Aufnahme der NMR-Spektren [278, 279] erfolgte auf den Geräten AC-200 (^1H -NMR: 200.1 MHz, ^{13}C -NMR: 50.3 MHz, ^{31}P -NMR: 81.0 MHz, ^{19}F -NMR: 188.3 MHz) sowie AM-400 der Firma Bruker (^1H -NMR: 400.13 MHz und ^{13}C -NMR: 100.61 MHz). Als Lösungsmittel wurde, sofern nicht anders angegeben, CDCl_3 verwendet.

Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm und Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben. Verschiebungen zu niedriger Frequenz (Hochfeldverschiebungen) sind mit

negativem Vorzeichen, Verschiebungen zu hoher Frequenz (Tieffeldverschiebungen) mit positivem Vorzeichen gegenüber Tetramethylsilan TMS (bei ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektren) und 85%iger H_3PO_4 (bei ^{31}P -NMR-Spektren) angegeben. Die ^{13}C -, ^{19}F -, und ^{31}P -NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, protonenentkoppelt aufgenommen. Die $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte beziehen sich für Messungen in CDCl_3 auf $\Xi = 40.480716$ (entsprechend ext. H_3PO_4 in CDCl_3 bei $\delta = 0.0$ ppm), für Messungen in CD_2Cl_2 auf $\Xi = 40.480726$ (entsprechend ext. H_3PO_4 in CD_2Cl_2 bei $\delta = 0.0$ ppm) und für Messungen mit C_6D_6 -Kapillare auf $\Xi = 40.480717$ (entsprechend ext. H_3PO_4 in C_6D_6 bei $\delta = 0.0$ ppm).

Die $\delta(^{19}\text{F})$ -Werte beziehen sich für Messungen in CDCl_3 auf $\Xi = 94.094056$ (entsprechend ext. CFCl_3 in CDCl_3).

Bei den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren dienen die Restprotonensignale bzw. ^{13}C -Resonanzsignale der deuterierten Lösungsmittel als Standard sowie Locksignal, sofern sich kein TMS, $\delta(\text{H}) = \delta(\text{C}) = 0.0$ ppm, in der Probe befand: $\delta(\text{CHCl}_3) = 7.25$ ppm, $\delta(\text{CHCl}_3) = 77.05$ ppm, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 5.32$ ppm, $\delta(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 53.5$ ppm, $\delta(\text{C}_6\text{H}_6) = 7.20$ ppm, $\delta(\text{C}_6\text{H}_6) = 128.00$ ppm.

8.1.4 Massenspektren

Die Aufnahme der EI- sowie CI-Massenspektren erfolgte auf einem Finnigan MAT 8430 Gerät im Massenspektrometrischen Laboratorium der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig bei 70 eV. Die Signalintensitäten sind in % bezogen auf den Basispeak (100 %) angegeben. Für die CI-Messungen wurde Ammoniak als Reaktandgas verwendet. Als Matrix bei bei FAB Messungen diente Nitrobenzylalkohol (NBA).

8.1.5 Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert und wurden mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät MEL-TEMP[®] der Firma Laboratory Devices (Holliston, USA) bestimmt. Die Messung erfolgte dabei in zugeschmolzenen Kapillaren.

8.1.6 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Analytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

8.1.7 Röntgenstrukturanalysen

Die meisten Röntgenstrukturanalysen wurden durch Dipl. Chem. M. Freytag und Prof. Dr. P. G. Jones auf einem Bruker SMART 1000CCD sowie auf dem Gerät Siemens P4 mit Siemens LT-2 Tieftemperaturaufsatz am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität durchgeführt. Für die Strukturlösung wurde Programm SHELXS-93 (G.M. Sheldrick, Universität Göttingen), für die Verfeinerung SHELXL-97 verwendet.

8.1.8 Ausgangsverbindungen

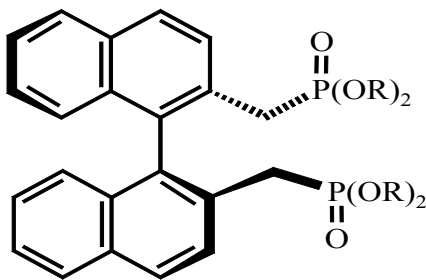
Nicht besonders aufgeführte Verbindungen waren kommerziell erhältlich oder im Arbeitskreis vorhanden. Sämtliche Reagenzien wurden vor dem Einsatz i.V. getrocknet bzw. frisch destilliert.

2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl wurde von der Hoechst AG als Geschenk zur Verfügung gestellt. Di-*iso*-propyl-, Di-*tert*-butyl-, *Tert*-butyl-*iso*-propyl-, Phenyl-*iso*-propyl-, Phenylethyl-phosphin und Diethylaminochlorphosphin [280, 281] sowie 1,8-Bis(diphenylphosphino)- und 1,8-Bis(dimethylphosphino)-naphthalin wurden nach Literaturangaben synthetisiert [138, 139, 198b].

8.2 Beschreibung der Versuche

8.2.1 Umsetzung von 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl 1 mit (a) Tri-*isopropyl*-phosphit, (b) Tri-*methyl*-phosphit, (c) Tri-*ethyl*-phosphit, (d) Tri-*n-butyl*-phosphit: Darstellung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis[(di-*isopropyl*- (a), -*methyl*- (b), -*ethyl*- (c), -*n-butyl*- (d))-methylphosphonat]- 2 - 5

In einem Dreihalskolben mit Destillationsaufsatz wurden bei Raumtemperatur jeweils zu 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl 1 Tri-(*iso*)-*alkyl*-phosphit $P(OR)_3$ (a: R = isopropyl, b: R = methyl, c: R = ethyl, d: R = n-butyl) tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 12h bei ca. 120 °C erhitzt und dabei fortwährend Alkylbromid destilliert. Der verbliebene Überschuß an Tri-(*iso*)-*alkyl*-phosphit wurde schließlich i.V. abgetrennt (100 °C, 0.1 mbar).



R = iso-Pr (2), Me (3), Et (4), n-Bu (5)

Abb. 55 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-*alkyl*-methylphosphonat) (2 - 5)

Tab. 28: Stoffmengen der Reaktanden und Produktausbeuten der Umsetzungen **a – d**

	m, n (1)	V, m, n (P(OR)₃)	Ausbeute
a	3.16 g \cong 7.20 mmol	4,51 ml \cong 4.09 g \cong 19.64 mmol	99 % (2)
b	0.53 g \cong 1.20 mmol	0.40 ml \cong 0.41 g \cong 3.3 mmol	95% (3)
c	0.66 g \cong 1.50 mmol	0.70 ml \cong 0.68 g \cong 4.09 mmol	88% (4)
d	0.48 g \cong 1.09 mmol	0.81 ml \cong 0.74 g \cong 2.97 mmol	75% (5)

a) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-isopropyl-methylphosphonat) 2

Ausbeute: 4.35 g (7.13 mmol, 99%); Fp.: 75°C

¹H-NMR (CDCl₃, 200.1 MHz): δ = 0.96 – 1.08 [m_c, 24 H, 8 CH₃], 2.83 [d_q, ³J(PH) \approx 33 Hz, 4 H, 4 CH], 4.40 – 4.51 [m_c, 4 diastereotope H, 2 CH₂], 6.94 – 7.97 [m_c, 12 H, aromat. H].-¹³C{¹H}-NMR(CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 23.87 [dd, 8C, 8 CH₃], 32.07 [d, ¹J(PC) \approx 142 Hz, 2 C, 2 CH₂], 70.29 [m_c \approx t, ²J(PC) \approx 6 Hz, 4 C, 4 CH], 125.69 – 128.15 [m_c, 12 C, aromat. C], 130.11 [d, ³J(PC) \approx 1.5 Hz, 2 C, aromat.C_q], 132.52 [d, ²J(PC) \approx 6.5 Hz, 2 C, aromat. C_q].-³¹P{¹H}-NMR(CDCl₃, 81.0 MHz): δ = 25.96 [s].-EI-MS: m/z (%) = 610 (100) [M]⁺, 595 (4) [M – CH₃]⁺, 280 (35) [C₂₀H₁₂ + 2 CH₂]⁺, 265 (47) [C₂₀H₁₂ + 2 CH₂]⁺, 252 (4) [C₂₀H₁₂ = Binaphthyl]⁺, 180 (8) [P(:O)CH₂(OⁱPr)₂]⁺, 43 (25) [CH(CH₃)₂]⁺.

C₃₄H₄₄O₆P₂ (610.78)

Ber.: C 66.86 H 7.28%

Gef.: C 66.75 H 7.54%

b) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-methyl-methylphosphonat) 3

Ausbeute: 0.57 g (1.14 mmol, 95%); Fp.: 165°C

^1H -NMR (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ = 2.96 [$m_c \approx dd$, $^2J(\text{HH}) \approx 10.5$ Hz, 4 diastereotope H, 2 CH_2], 3.41 [$m_c \approx dd$, 12 H, 4 CH_3], 6.99 – 7.97 [m_c , 12 H, aromat. H].- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 29.80 [d, $^1J(\text{PC}) \approx 140$ Hz, 2 C, 2 CH_2], 52.37 [d, $^2J(\text{PC}) \approx 6.8$ Hz, 4 C, 4 CH_3], 125.83- 128.96 [m_c , 12 C, aromat. C], 132.59 [d, $^2J(\text{PC}) \approx 2$ Hz, 2 C, aromat. C_q], 135.16 [m_c , 6 C, aromat. C_q].- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3 , 81.0 MHz): δ = 29.91 [s].-EI-MS: m/z (%) = 498 (100) $[\text{M}]^+$, 467 (6) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$, 404 (3), $[\text{M} - 3 \text{OCH}_3]^+$, 375 (45) $[\text{M} - 4 \text{OCH}_3]^+$, 342 (4) $[\text{M} - 4 \text{OCH}_3, -2 \text{O}]^+$, 280 (10) $[\text{M} - (\text{P}(\text{:O})(\text{OMe})_2)_2]^+$, 109 (3) $[\text{P}(\text{:O})(\text{OMe})_2]^+$.

 $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{P}_2$ (498.54)

Ber.: C 62.63 H 5.67%

Gef.: C 60.88 H 5.68%

c) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-ethyl-methylphosphonat) 4

Ausbeute: 0.73 g (1.32 mmol, 88%); Öl (Zers. > 300°C)

^1H -NMR (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ = 0.95 [$m_c \approx q$, $^4J(\text{PH}) = 8$ Hz, 12 H, 4 CH_3], 2.62 – 2.97 [m_c , 4 H, 2 CH_2], 3.43-3.78 [m_c , 8 H, 4 CH_2CH_3], 6.82 – 7.83 [m_c , 12 H, aromat. H].- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3 , 81.0 MHz): δ = 29.91 [s].

 $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_6\text{P}_2$ (554.66)

Ber.: C 64.96 H 6.56%

Gef.: C 62.55 H 6.20%

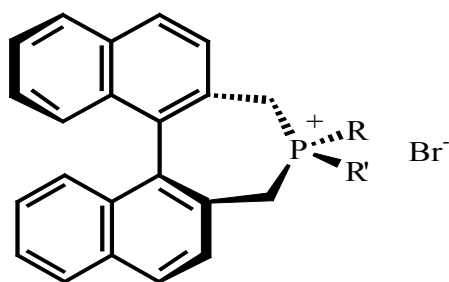
d) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-*n*-butyl-methylphosphonat) 5

Ausbeute: 0.52 g (0.78 mmol, 75%); Öl (Zers. > 300°C)

^1H -NMR (CDCl_3 , 200.1 MHz): δ = 0.71 – 0.80 [m_c , 12 H, 4 CH_3], 1.02 – 1.44 [m_c , 16 H, 4 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 2.68 – 3.05 [m_c , $^2J(\text{HH}) \approx 15.4$ Hz, 4 diastereot. H, 2 CH_2P], 3.41 – 3.75 [m_c , 8 H, 4 $-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$], 6.94 – 7.94 [m_c 12 H, aromat.H].- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 11.87 [s, 4 C, 4 CH_3], 18.62 [d, 4 C, 4 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $^4J(\text{PC}) = 2.1$ Hz], 30.64 [d, $^1J(\text{PC}) \approx 140$ Hz, 2 C, 2 CH_2P], 32.40 [d, $^3J(\text{PC}) \approx 5.7$ Hz, 4 C, 4 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 65.51 [d, $^2J(\text{PC}) \approx 6.6$ Hz, 4 C, 4 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$], 125 – 128.26 [m_c , 12 C, aromat. C], 129.50 – 135.21 [m_c , 8C, aromat. C_q].- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3 , 81.0 MHz): δ = 28.20 [s].

8.2.2 Umsetzung von 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl 1 mit
(a) Di-phenyl-phosphin, (b) Di-*t*-butyl-phosphin, (c) Di-*iso*-propyl-phosphin, (d) Phenyl-ethyl-phosphin, (e) *Iso*-propyl-*t*-butyl-phosphin
(f) Phenyl-*iso*-propyl-phosphin: Darstellung von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dimethyl-[-di-phenyl- (a), -di-*t*-butyl- (b), -di-*iso*-propyl- (c), -phenyl-ethyl- (d), -*iso*-propyl-*t*-butyl- (e), -phenyl-*iso*-propyl- (f)]-Phosphepinium-Bromiden 10 - 15

Zu einer Lösung von 10 mmol 2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl 1 (4.40 g) in 30 ml Toluol wurden tropfenweise 10.02 mmol (a: 1.9 g, b: 1.5 g, c: 1.2 g, d: 1.4 g, e: 1.3 g, f: 1.5 g) Di-*Alkyl*/*Aryl*-Phosphin $\text{RR}'\text{PH}$ [(a) $\text{R}, \text{R}' = \text{Ph}$; (b) $\text{R}, \text{R}' = t\text{-Bu}$; (c) $\text{R}, \text{R}' = \textit{iso}\text{-Pr}$; (d) $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{Ethyl}$, (e) $\text{R} = \textit{iso}\text{-Pr}$, $\text{R}' = t\text{-Bu}$; (f) $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \textit{iso}\text{-Pr}$] bei Raumtemperatur zugegeben. Diese Mischung wurde 8h refluxiert und der dabei entstandene farblose Niederschlag abfiltriert, zwei mal mit je 20 ml Toluol, einmal mit 20 ml *n*-Hexan gewaschen und i.V. getrocknet.



10	R, R' = Ph *	13	R = Ph, R' = Et
11	R, R' = t-Bu	14	R = iso-Pr, R' = t-Bu
12	R, R' = iso-Pr	15	R = iso-Pr, R' = Ph

Abb. 56 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dimethyl-[(*iso*)alkyl/aryl]-Phosphepiniumbromide
10-15, * Verbindung 10 ist bekannt

Tab. 29: Stoffmengen der Reaktanden und Produktausbeuten der
 Umsetzungen **a – f**

	m, n (<u>1</u>)	V, m, n (RR'PH)	Ausbeute
a	4.40 g \cong 10 mmol	1,8 ml \cong 1.9 g \cong 10.02 mmol	85 % (10)
b	4.40 g \cong 10 mmol	1.8 ml \cong 1.5 g \cong 10.02 mmol	66 % (11)
c	4.40 g \cong 10 mmol	1.5 ml \cong 1.2 g \cong 10.02 mmol	77 % (12)
d	4.40 g \cong 10 mmol	1.4 ml \cong 1.4 g \cong 10.02 mmol	84 % (13)
e	4.40 g \cong 10 mmol	1.6 ml \cong 1.3 g \cong 10.02 mmol	56 % (14)
f	4.40 g \cong 10 mmol	1.6 ml \cong 1.5 g \cong 10.02 mmol	64 % (15)

a) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dimethyl-(diphenyl)-Phosphepinium-Bromid 10*

Ausbeute: 4.6 g (8.4 mmol, 85%); Zers. > 300 °C; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(DMSO- d_6 , 81.0 MHz): δ = 42.5 [s].

b) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dimethyl-(di-*t*-butyl)-Phosphepinium-Bromid 11

Ausbeute: 3.4 g (6.6 mmol, 66%); Fp. > 300 °C

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 200 MHz): δ = 1.31 [d, $^3J(\text{PH})$ = 14.8 Hz, 18 H, 6 CH_3], 3.75 – 4.38 [m_c, $^2J(\text{HH})$ = 15.5 Hz, 4H, 2 CH_2], 6.69 – 8.15 [m_c, 12H, aromat. H]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6 , 100.6 MHz): δ = 20.88 [d, $^1J(\text{PC})$ = 40 Hz, 2C, 2 CH_2], 26.99 [s, 6C, 6 CH_3], 35.49 [d, $^1J(\text{PC})$ = 30.9 Hz, 2C, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 126.20 – 133.27 [m_c, 20C, aromat. C]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6 , 81.0 MHz): δ = 75.25 [s]. – MS (FAB⁺, NBA): m/e (%) = 425 (100) [M^+], 369 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 311 (7) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 283 (3) [$\text{M}^+ - 2 \text{C}(\text{CH}_3)_3, 2 \text{CH}_2$].

$\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{BrP}$ (505.54)

Ber.: C 69.67 H 6.69%

Gef.: C 69.93 H 7.72%

c) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dimethyl-(di-*iso*-propyl)-Phosphepinium-Bromid 12

Ausbeute: 3.7 g (7.7 mmol, 77%); Fp. > 300 °C

^1H -NMR (DMSO- d_6 , 200 MHz): δ = 1.29 [m_c, 12H, 4 CH_3], 2.58 [m_c, 2H, 2 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 3.37 – 4.20 [m_c, $^2J(\text{HH})$ = 15.3 Hz, 4H, 2 CH_2], 6.91 – 8.19 [m_c, 12H, aromat. H]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6 , 100.6 MHz): δ = 16.04 [d, $^2J(\text{PC})$ = 2.85 Hz, 2C, 2 CH_3], 16.28 [d, $^2J(\text{PC})$ = 2.70 Hz, 2C, 2 CH_3], 21.37 [d, $^1J(\text{PC})$ 38.4 Hz, 2C, 2 CH], 21.69 [d, $^1J(\text{PC})$ = 44.3 Hz, 2C, 2 CH_2], 126.22 – 133.54 [m_c, 20 C, aromat. C]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d_6 , 81.0 MHz): δ = 67.29 [s]. – MS (FAB⁺, NBA): m/e (%) = 397 (100) [M^+], 355 (3) [$\text{M}^+ -$

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 311 (5) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 281 (4) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, P], 252 (3) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, P, 2 CH_2].

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{BrP}$ (477.46)

Ber.: C 70.0 H 6.52%

Gef.: C 70.43 H 6.35%

d) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dimethyl-(*phenyl-ethyl*)-Phosphepinium-Bromid 13

Ausbeute: 4.2 g (8.4 mmol, 84%); Fp. > 300 °C

^1H -NMR (DMSO-d_6 , 200 MHz): δ = 1.07 [m_c , $^3J(\text{PH})$ = 7.5 Hz, 3H, CH_3], 3.65 [m_c , $^2J(\text{HH})$ = 15.5 Hz, 4H, 2 CH_2], 4.57 6.99 – 8.28 [m_c , aromat. H]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO-d_6 , 100.6 MHz): δ = 5.48 [d, $^2J(\text{PC})$ = 5.3 Hz, 1C, CH_3], 14.87 [d, $^1J(\text{PC})$ = 44.2 Hz, 1C, CH_2CH_3], 24.41 [d, $^1J(\text{PC})$ = 48.7 Hz, 2C, 2 CH_2], 117.16 [d, $^1J(\text{PC})$ = 73.1 Hz, 1C, aromat. C_q (phenyl)], 125.30 – 129.95 [m_c , aromat. C, 13C], 131.73 [d, $^3J(\text{PC})$ = 7.3 Hz, 2C, aromat. C_q (naphthyl)], 132.62 [d, $^2J(\text{PC})$ = 9.3 Hz, 2C, aromat. C (phenyl)], 133.06 [d, $^2J(\text{PC})$ = 17.9 Hz, 2C, aromat. C_q (naphthyl)], 133.73 – 134.00 [m_c , aromat. C_q , 4C], 134.68 [s, 2C, phenyl]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO-d_6 , 81.0 MHz): δ = 53.5 [s]. – MS (FAB^+ , NBA): m/e (%) = 417 (100) [M^+], 279 (6) [$\text{M}^+ - \text{P}$, phenyl, ethyl], 265 (10) [$\text{M}^+ - \text{P}$, phenyl, ethyl, CH_2].

$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{BrP}$ (497.46)

Ber.: C 69.52 H 5.85%

Gef.: C 68.32 H 4.57%

e) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dimethyl-(*iso-propyl-t-butyl*)-Phosphepinium-Bromid 14

Ausbeute: 2.8 g (5.6 mmol, 56%); Fp. > 300 °C

^1H -NMR (DMSO- d^6 , 200 MHz): δ = 1.4 [m_c, 15H, 5 CH₃], 2.4 [m_c, 1H, CH(CH₃)₂], 3.44 – 4.33 [m_c, $^2J(\text{HH})$ = 15 Hz, 4H, 2 CH₂], 6.84 – 8.19 [m_c, aromat. H].- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d^6 , 100.6 MHz): δ = 16.47 [s, 1C, C(CH₃)], 16.79 [s, 1 C, CH(CH₃)₂], 25.85 [s, 3C, 3 C(CH₃)₃], 29.48 [s, 1C, CH₂], 33.66 [d, $^1J(\text{PC})$ = 31.9 Hz, 1C, 1 C(CH₃)₃], 126.26 – 133.46 [m_c, 20C, aromat. C].- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d^6 , 81.0 MHz): δ = 71.11 [s].- MS (FAB⁺, NBA): m/e (%) = 411 (100) [M⁺], 353 (7) [M⁺ - CH(CH₃)₂], 311 (3) [M⁺ - CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃], 252 (2) [M⁺ - CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃, P, 2 CH₂].

C₂₉H₃₂BrP(491.51)

Ber.: C 70.86 H 6.58 %

Gef.: C 68.91 H 6.47 %

f) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-Dimethyl-(*phenyl-iso-propyl*)-Phosphepinium-Bromid 15

Ausbeute: 3.3 g (6.4 mmol, 64%); Fp. > 300 °C

^1H -NMR (DMSO- d^6 , 200 MHz): δ = 0.73 – 1.27 [m_c, 6H, 2 CH₃], 2.68 – 2.90 [m_c, 1H, CH(CH₃)₂], 3.48 – 4.38 [m_c, $^2J(\text{PH})$ = 15.25 Hz, 4 H, 2 CH₂], 6.82 – 8.35 [m_c, 18H, aromat. H].- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d^6 , 100.6 MHz): δ = 14.85 [s, 1C, CH(CH₃)], 15.31 [s, 1C, CH(CH₃)], 29.46 [s, 1C, CH₂], 125.77 – 134.7 [m_c, 26C, aromat. C].- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (DMSO- d^6 , 81.0 MHz): δ = 58.34 [s].- MS (FAB⁺, NBA): m/e (%) = 432 (100) [M⁺], 389 (14) [M⁺ - Ph], 279 (8) [M⁺ - Ph, CH(CH₃)₂, P], 252 (1) [M⁺ - CH(CH₃)₂, Phenyl, P, 2 CH₂].

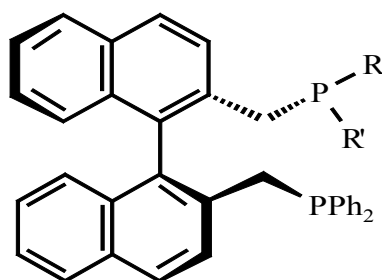
C₃₁H₂₈BrP(511.49)

Ber.: C 72.79 H 5.53 %

Gef.: C 69.90 H 5.85 %

8.2.3 Umsetzung von **10** – **13** mit Kaliumdiphenylphosphid (a – d); Darstellung der 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-alkyl/aryl-methyl)- Phosphine **17** - **20**

Zu einer Suspension von 1.5 mmol Phosphepiniumbromid **10** – **13** in 8.5 ml DMF wurden tropfenweise 3 ml (1.5 mmol) einer 0.5 M Lösung Kaliumdiphenylphosphid in THF zugegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden die Lösungsmittel i.V. bei 50°C entfernt, der Rückstand mit 25 ml Toluol extrahiert und 0.1 ml Wasser zugetropft. Nach weiteren 30 minütigem Rühren wurde der entstandene farblose Niederschlag abfiltriert, flüchtige Bestandteile erneut i.V. abgezogen, der Rückstand in 5ml CH₂Cl₂ aufgenommen und die Lösung auf – 20°C für 1h abgekühlt. Nach Umkristallisation des Rohprodukts aus CH₂Cl₂/EtOH (1:2) bei -20°C wurde jeweils ein farbloser Feststoff der Verbindungen **17** - **20** erhalten.



- | | |
|-----------|-----------------|
| 17 | R, R' = Ph |
| 18 | R, R' = t-Bu |
| 19 | R, R' = iso-Pr |
| 20 | R = Ph, R' = Et |

Abb. 57 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-alkyl/aryl-methyl)-Phosphine **17** – **20**, * Verbindung **17** ist bekannt

a) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-*phenyl*-methyl)-Phosphin 17*

Ausbeute: 0.65 g (1.0 mmol, 67%); Fp. = 155 °C

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = 42.5$ [s].- ^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 6.85 - 7.85$ [m_c , 32H, aromat. H].

b) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-(*t-butyl/phenyl*)-methyl)-Phosphin 18

Ausbeute: 0.62 g (0.98 mmol, 65%); Fp. = 180 °C

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.62 - 1.08$ [m_c , 18H, 6 CH_3], 2.45 – 3.51 [m_c , 4H, 2 CH_2], 6.61 – 8.18 [m_c , 22H, aromat. H]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 16.57$ [m_c , 2C, 2 CH_2], 26.72 – 29.54 [m_c , 8C, 2 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 124 – 132.93 [m_c , 32C, aromat.C]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = -13.01$ [s, PPh_2], 25.50 [s, $\text{P}(\text{tBu})_2$]. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 610 [M^+], 553 (100) [$\text{M}^+ - \text{tBu}$], 497 (16) [$\text{M}^+ - (\text{tBu})_2$], 419 (1) [$\text{M}^+ - \text{Ph}$, $(\text{tBu})_2$], 311 (6) [$\text{M}^+ - \text{Ph}_2$, $\text{P}(\text{tBu})_2$], 281 (9) [$\text{M}^+ - \text{PPh}_2$, $\text{P}(\text{tBu})_2$], 252 (3) [$\text{M}^+ - \text{PPh}_2$, 2 CH_2 , $\text{P}(\text{tBu})_2$].

$\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{P}_2(511.49)$

Ber.: C 82.58 H 8.03 %

Gef.: C 81.20 H 7.27 %

c) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-(*iso-propyl/phenyl*)-methyl)-Phosphin 19

Ausbeute: 0.75 g (1.29 mmol, 79%); Öl (Zers. > 300°C)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR(CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta = -13.23$ [s, PPh_2], 6.88 [s, $\text{P}(\text{iso-Pr})_2$].- ^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.30 - 0.85$ [m_c , 12H, 4 CH_3], 2.45 – 2.85 [m_c , 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$], 6.82 – 8.35 [m_c , 22H, aromat. H].

d) 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(di-(*phenyl/phenyl-ethyl*)-methyl)-Phosphin 20

Ausbeute: 0.66 g (1.10 mmol, 73%); Öl (Zers. > 300°C)

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 0.63 – 0.77 [m_c , 3H, CH_3], 0.99 – 1.67 [m_c , 2H, CH_2CH_3], 2.80 – 3.14 [m_c , 4H, 2 CH_2], 6.69 – 8.01 [m_c , 27H, aromat. H]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 5.06 [d, $^2J(\text{PC})$ = 5.3 Hz, 1C, CH_2CH_3], 34.5 [d, $^1J(\text{PC})$ = 64 Hz, 1C, CH_2CH_3], 22.99 [d, $^1J(\text{PC})$ = 70.1 Hz, 2C, 2 CH_2], 124.98 – 136.04 [m_c , 38C, aromat.C]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ = - 13.4 [s, PPh_2], 22.30 [s, P(Ph)(Et)]. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 282 (1) [M^+ - PPh_2 , P(Ph)(Et)], 77 (38) [Ph], 73 (100) [CH_2 , P, Et].

$\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{P}_2 \cdot 1\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (511.49)

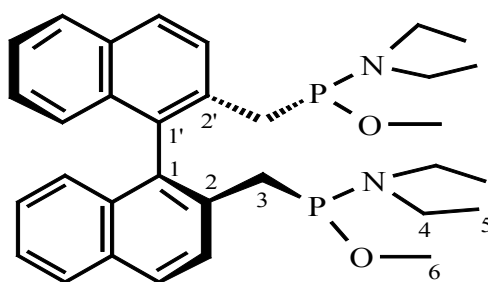
Ber.: C 75.09 H 5.58 %

Gef.: C 72.96 H 6.01 %

8.2.4 Darstellung von von 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis[diethylamino-methoxy-methylphosphin] 21

Zu einer Lösung von 4.4 g (0.01 mol) (*R,S*)-2,2'-Bis(brommethyl)-1,1'-binaphthyl 1 in 400 ml Diethylether wurden portionsweise 11.5 g (0.303 ml) LiAlH_4 zugegeben und das Gemisch 24 h refluxiert. Das Produkt (2,2'-dimethyl-1,1'-binaphthalene) wurde auf herkömmlichem Wege als farbloses Öl isoliert (Ausbeute = 81%) [282]. Im zweiten Schritt wurden 13.2 ml einer 1.6 M n-BuLi-Lösung in Diethylether (21.2 mmol) bei 0 °C zu einer Lösung von 2.3 g 2,2'-Dimethyl-1,1'-Binaphthyl (8.14 mmol) in 13 ml Diethylether zugetropft. Anschließend wurde das rötliche Gemisch mit 3.24 ml (2.49 g, 0.021 mol) TMEDA (N,N,N',N'-tetra-methylethylenediamine) versetzt und 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde das tiefrote Reaktionsgemisch abfiltriert und die Kristalle mit 5 ml Pentan gewaschen (Ausbeute = 60 %) [283].

Das dilithiierte 2,2'-Dimethyl-1,1'-Binaphthy (4.8 mmol) wurde in 30 ml Toluol suspendiert, auf -90°C abgekühlt und mit 4.28 ml (4.29 g, 20.35 mmol) Bis(diethylamino)chlorophosphin in 10 ml THF umgesetzt. Das Gemisch wurde allmählich auf Raumtemperatur gebracht und 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde es auf 0°C abgekühlt, mit 6.8 ml (5.37g, 167.6 mmol) Methanol (trocken) versetzt und weitere 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurden Lösungsmittel und alle flüchtigen Bestandteile i.V. abgetrennt und nach Umkristallisation des Rohprodukts aus n-Hexan bei -20°C ein gelblicher Feststoff erhalten.

**21****Abb. 58** 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis[diethylamino-methoxy-methylphosphin] **21**

Ausbeute: 3.27 g (5.96 mmol, 73%); Fp. = 25°C

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 0.60 – 1.0 [m_c , 12H, 4 CH_3], 2.10 – 3.13 [m_c , 12H, 6 CH_2], 2.10 – 3.13 [m_c , 6H, 2 OCH_3], 6.99 – 7.83 [m_c , 12H, aromat. H]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 13.14 – 15.15 [m_c , 4C, 4 CH_3], 38.88 – 43.05 [m_c , 6C, 6 CH_2], 45.86 [m_c , 2C, 2 OCH_3], 124.79 – 135.14 [m_c , 20C, aromat. C]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ = 146.03 [s]. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 549 [M^+], 503 (2) [M^+ - OCH_3 , CH_3], 455 (2) [M^+ - 2 OCH_3 , 2 CH_3], 282 (20) [M^+ - 2 OCH_3 , 2 NEt_2 , 2P], 58 (100) [NEt , CH_3].

$\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (633.67)

Ber.: C 62.55 H 7.01 %

Gef.: C 62.84 H 8.09 %

8.2.5 Umsetzungen von 1,8-Bis(diphenyl-/dimethyl-phosphino)-naphthalin mit Alkyl-/Aryl-Aziden (a - d). Darstellung der 1,8-Bis(diphenyl/methyl-phosphinimido)naphthalin-Derivate 26 – 29

Zu einer Suspension von 1 mmol 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin bzw. 1,8-Bis(dimethylphosphino)naphthalin in 10 ml Toluol wurden jeweils bei 0 °C 1.3 mmol Azid tropfenweise zugegeben und anschließend 24 h bei 50 – 60 °C gerührt (bei Trimethylsilylazid 48h bei 80 °C). Nach kurzer Zeit wurde mit Eintreten einer mäßig bis starken Stickstoff-Entwicklung eine gelbe bis rötliche Niederschlagbildung beobachtet. Schließlich wurde das Reaktionsgemisch i.V. vollständig eingeeengt, der Rückstand aus CH₂Cl₂/Et₂O (1:1) umkristallisiert und hieraus gelbe bis gelbrote Feststoffe isoliert.

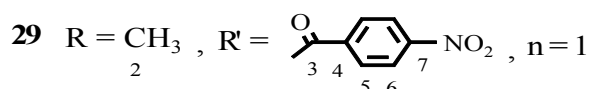
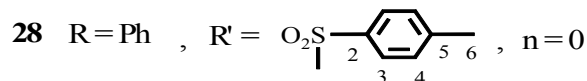
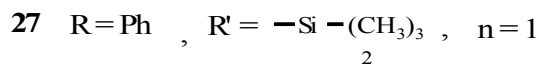
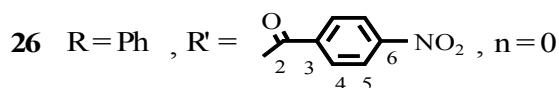
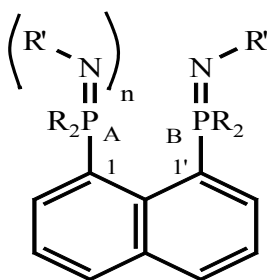


Abb. 59 1,8-Bis(di-phenyl/methyl-phosphinimido)naphthalin-Derivate 26 – 29

a) 1,8-Bis(diphenyl(p-Nitrobenzoyl)phosphinimido)naphthalin 26Ausbeute: 0.43 g (0.65 mmol, 65%); F_P = 232 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 6.41 – 8.45 [m_c, 30H, aromat. H]. – ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 122.43 – 139.83 [m_c, 40C, aromat. C]. – ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ_P(P_A) = -13.20 [d, J(PP) = 19.6 Hz], δ_P(P_B) = 32.10 [d, J(PP) = 19.8 Hz]. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 510 (23) [M⁺ - p-Nitrobenzoyl], 435 (100) [M⁺ - p-Nitrobenzoyl, - Phenyl], 265 (6) [M⁺ - p-Nitro-benzoyl, - 3 Phenyl, - N], 118 (16) [M⁺ - N-p-Nitrobenzoyl, - 3 Ph].

C₄₁H₃₀N₂O₃P₂ (660.71)

Ber.: C 74.35 H 4.69 %

Gef.: C 74.59 H 4.59 %

b) 1,8-Bis(diphenyl(di-trimethylsilyl)phosphinimido)naphthalin 27Ausbeute: 0.20 g (0.30 mmol, 30%); F_P = 205 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 6.59 – 8.18 [m_c, 26H, aromat. H]. – ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 127.10 – 141.66 [m_c, 34C, aromat. C]. – ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ_P = 38.8 [s]. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 510 (10) [M⁺ - N-SiMe₃, - SiMe₃], 419 (6) [M⁺ - 2 N, - SiMe₃, - Ph], 233 (70) [M⁺ - 2 N-SiMe₃, - PPh₂, - 2 Ph], 157 (10) [M⁺ - 2 N-SiMe₃, - PPh₂, - 3 Ph], 311 (50) [M⁺ - 2 N-SiMe₃, - PPh₂].

C₄₄H₄₄N₂P₂Si₂ (671.01)

Ber.: C 71.60 H 6.60 %

Gef.: C 65.45 H 4.68 %

c) 1,8-Bis(diphenyl(p-tolylsulfonsäure)phosphinimido)naphthalin 28Ausbeute: 0.29 g (0.44 mmol, 44%); $F_P = 190\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 2.18$ [s, 3H, CH_3], 6.37 – 8.41 [m_c , 30H, aromat. H]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 21.24$ [s, 1C, CH_3], 125.86 – 143.70 [m_c , 40C, aromat. C]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta_P(P_A) = -8.38$ [d, $J(\text{PP}) = 37.5$ Hz], $\delta_P(P_B) = 21.39$ [d, $J(\text{PP}) = 24.2$ Hz]. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 510 (100) [M^+ - SO_2 , - Ph, - CH_3], 311 (2) [M^+ - SO_2 , - Ph, - CH_3 , - N, - PPh_2], 233 (15) [M^+ - SO_2 , - Ph, - CH_3 , - N, - PPh_2 , - Ph], 157 (8) [M^+ - SO_2 , - Ph, - CH_3 , - N, - PPh_2 , - 2 Ph].

 $\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{NO}_2\text{P}_2\text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (665.74)

Ber.: C 67.20 H 4.71 %

Gef.: C 65.98 H 4.76 %

d) 1,8-Bis(dimethyl(p-Nitrobenzoyl)phosphinimido)naphthalin 29Ausbeute: 0.32 g (0.56 mmol, 56%); $F_P = 245\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 1.93$ [d, $^2J(\text{PH}) = 13.1$ Hz, 12H, 4 CH_3], 7.25 – 8.69 [m_c , 14H, aromat. H]. – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): $\delta = 17.35$ [d, $^1J(\text{PC}) = 66.6$ Hz, 4C, 4 CH_3], 123.0 – 149.25 [m_c , 22C, aromat. C]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta_P = 33.47$ [s]. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 276 (2) [M^+ - p-Nitrobenzoyl, - N, - CH_3 , - NO_2 , - Ph], 203 [M^+ - 2 p-Nitrobenzoyl, - 2 N, - 3 CH_3].

 $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_6\text{P}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (576.54)

Ber.: C 52.65 H 4.28 %

Gef.: C 53.26 H 4.72 %

8.2.6 Umsetzung der Phosphinimide 26 und 28 mit codPdCl_2 (a, b); Darstellung der Pd-Komplexe 30 und 31

Jeweils 1 mmol Phosphinimid 26 bzw. 28 wurden in 10 ml CH_2Cl_2 in Lösung gebracht und mit 1.2 g (0.84 mmol) codPdCl_2 versetzt. Nach 24h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel i.V. vom Filtart abgetrennt. Der gelbrote Rückstand wurde in 4ml CH_2Cl_2 /Hexan (1:1) aufgenommen und in den Kühlschrank gestellt. Der daraus resultierende gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und aus dem Filtrat schließlich über Nacht im Kühlschrank gelbe Nadeln erhalten.

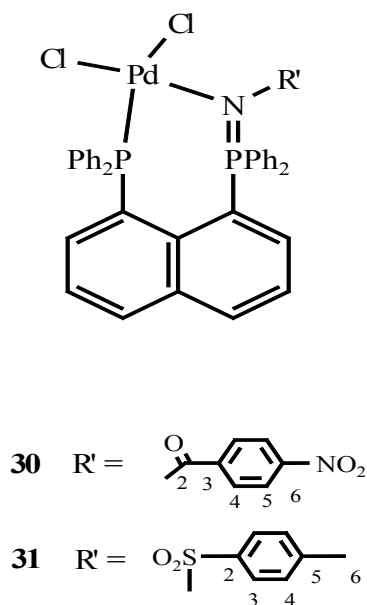


Abb. 60 Pd-Komplexe 30 und 31 der Phosphinimide 26 und 28

a)

Ausbeute **30** : 0.59 g (0.71 mmol, 71%); Fp = 238 °C

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 6.22 – 8.53 [m_c , 30H, aromat. H]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 116.62 – 149.32 [m_c , 40C, aromat. C]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta_p(\text{P}_A)$ = 43.0 [d, $J(\text{PP})$ = 7.8 Hz], $\delta_p(\text{P}_B)$ = 47.15 [d, $J(\text{PP})$ = 7.9 Hz]. - EI-MS (70 eV): m/z (%) = 803 (18) [M^+ - Cl], 716 (4) [M^+ - Ph, - NO_2], 688 (8) [M^+ - C(:O), - NO_2 , Ph], 674 (20)) [M^+ - N, C(:O), - NO_2 , Ph], 660 (30)) [M^+ - PdC_2], 343 (7) [M^+ - PdCl_2 , - p-Nitrobenzoyl, - N, - 2 Ph], 77 (12) [77].

$\text{C}_{41}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Pd}$ (838.03)

Ber.: C 58.76 H 3.34 %

Gef.: C 57.87 H 3.43 %

b)

Ausbeute **31** : 0.25 g (0.30 mmol, 30%); Fp = 210 °C

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 2.07 [s, 3H, CH_3], 6.16 – 8.50 [m_c , 30H, aromat. H]. - $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 120.57 – 152.72 [m_c , 40C, aromat. C]. - $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): $\delta_p(\text{P}_A)$ = 36.92 [d, $J(\text{PP})$ = 8.8 Hz], $\delta_p(\text{P}_B)$ = 38.55 [d, $J(\text{PP})$ = 8.9 Hz]. - EI-MS (70 eV): m/z (%) = 389 (20) [M^+ - PdCl_2 , PPh_2 , CH_3 , Ph], 325 (100) [M^+ - PdCl_2 , PPh_2 , CH_3 , Ph, SO_2], 235 (32) [M^+ - PdCl_2 , PPh_2 , CH_3 , 2 Ph, SO_2 ,], 91 (17) [Toluol].

$\text{C}_{41}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{NO}_2\text{P}_2\text{SPd} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1012.9)

Ber.: C 51.0 H 3.71 %

Gef.: C 50.12 H 4.49 %

8.2.7 Komplexierung von 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin-Sulfid 33 mit [codPdCl₂]. Darstellung von 34

Zur Synthese von 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin-Sulfid 33 wurden zunächst 0.18 g (0.362 mmol) 1,8- Diphenylphosphinonaphthalin (dppn) 32 und 0.012 g (0.372 mmol) elementarer Schwefel vorgelegt, mit Toluol suspendiert und bei 80°C 2h gerührt. Anschließend wurde das Toluol i.V. abgetrennt und der Rückstand (0.19 g, 0.359 mmol) mit 15 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Nach Zugabe von 0.98 g (0.343 mmol) codPdCl₂ wurde 24h bei Raumtemperatur gerührt, das Reaktionsgemisch filtriert, mit CH₂Cl₂ gewaschen und das Filtrat vollständig i.V. von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Der gelbliche Rückstand wurde aus einem Gemisch von 5ml CH₂Cl₂ und 1 ml Hexan umkristallisiert.

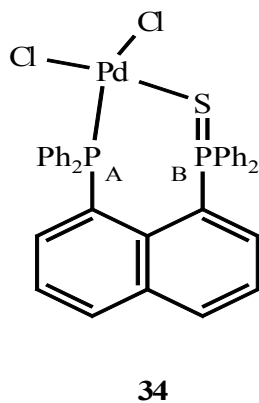


Abb. 60 Pd-Komplex 34 von 1,8-Bis(diphenylphosphino)naphthalin-Sulfid 33

Ausbeute : 0.20 g (0.283 mmol, 78%); Fp = 250 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 6.93 – 7.72 [m, 26H, aromat. H]. -¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 100.6 MHz): δ = 124.49 – 129.39 [m, 34C, aromat. C]. -³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 81.0 MHz): δ_P(P_A) = 40.8 [d, J(PP) = 5.0 Hz], δ_P(P_B) = 46.1 [d, J(PP) = 5 Hz]. - EI-MS

(70 eV): m/z (%) = 670 (2) [$M^+ - Cl$], 496 (1) [$M^+ - PdCl_2, S$], 311 (95) [$M^+ - PdCl_2, S, PPh_2$], 233 [$M^+ - PdCl_2, S, PPh_2, Ph$], 157 [$M^+ - PdCl_2, S, PPh_2, 2 Ph$], 108 [PPh].

$C_{34}H_{26}Cl_2P_2SPd$ (705.92)

Ber.: C 57.85 H 3.72 %

Gef.: C 56.47 H 3.65 %

8.2.8 Komplexierung von 1,8-Bis[(diethoxy)phosphino]naphthalin 36 mit [codPdCl₂]. Darstellung von 37

Analog zur Darstellung von 1,8-Bis[(dimethoxy)phosphino]naphthalin [162c, 216a] wurde 36 in 27 %iger Ausbeute erhalten (bezogen auf 1,8-Bisbromnaphthalin). Die anschließende Komplexierung mit [codPdCl₂] lieferte entsprechend der Synthese von 34 (s. 8.2.7) in nahezu quantitativer Umsetzung röntgenographisch geeignete Einkristalle des Komplexes 37.

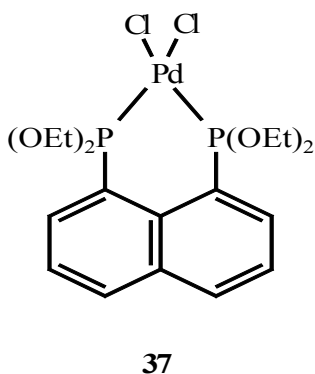


Abb. 61 Pd-Komplex 37 von 1,8-Bis[(diethoxy)phosphino]naphthalin 36

Ausbeute : 0.43 g (0.79 mmol, 97%); Fp = 120 - 125 °C

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 1.26 [t, $^3J(\text{HH})$ = 7Hz, 12 H, 4 CH_3], 4.13 – 4.47 [m_c, 8H, 4 CH_2], 7.20 – 8.25 [m_c, 6H, aromat. H]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 100.6 MHz): δ = 16.03 [t, $^3J(\text{PC})$ = 4.2 Hz, 4 C, 4 CH_3], 125.77 – 135.22 [m_c, 10C, aromat. C]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (CDCl_3 , 81.0 MHz): δ_{P} = 105.2 [s]. – EI-MS (70 eV): m/z (%) = 340 (28) [M^+ - PdCl_2 , Et], 246 (22) [M^+ - PdCl_2 , $\text{P}(\text{OEt})_2$], 203 (45) [M^+ - PdCl_2 , $\text{P}(\text{OEt})_2$, OEt], 188 (100) [[M^+ - PdCl_2 , 4 OEt].

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{Cl}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pd} \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ (708.8)

Ber.: C 42.42 H 4.85 %

Gef.: C 42.49 H 5.43 %

8.2.9 Racematspaltung von *rac*-1,8-Bis(methyl-pentafluor-phenyl-phosphino)naphthalin **40** (*rac*-**40**)

0.24g (0.33 mmol) des spaltenden Reagenzes Bis(μ -chloro)bis[(*R*)-1-[1-(dimethylamino)-ethyl]-2-naphthyl-C, *N*]dipalladium(II) **39** wurden in 5 ml Methanol (wasserfrei, entgast) suspendiert und mit 0.4 g (0.72 mmol) *rac*-1,8-Bis(methyl-pentafluorphenyl-phosphino-naphthalin) *rac*-**40** in 10 ml CH_2Cl_2 tropfenweise zugegeben. Die gelbliche Reaktionslösung wurde nach kurzer Erwärmung 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt, mit weiteren 10 ml Methanol versetzt. Nach tropfenweiser Zugabe von 0.153 g (0.91 mmol) NaPF_6 in 2 ml Wasser (entgast) bildete sich ein farbloser Niederschlag, der sich mit weiteren 7 ml Wasser nahezu vollständig auflöste. Es wurde anschließend über Nacht gerührt und der inzwischen ausgereifte gelbliche Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde isoliert, der Niederschlag mit 3 ml Wasser, 2.5 ml Diethylether/Methanol (4:1) und 2 ml Diethylether gewaschen und i.V. getrocknet. Der Feststoff, bestehend aus den beiden Diastereomerenpaaren (*R*)-RR **41** und (*R*)-RS **42**, wurde aus Aceton/Hexan (1:1) umkristallisiert, der abgetrennte Niederschlag mit wenig $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ gewaschen und i.V.

getrocknet. Hieraus resultierten 0.251 g (0.251 mmol, 76 %) reines (R)-RR **41**. Das Filtrat aus der Umkristallisation wurde vollständig i.V bis zum Erhalt eines Öls eingengt und schließlich nach mehreren Umkristallisationsversuchen (R)-RS **42** aus Aceton/Diethylether in 12 %iger Ausbeute (0.039 mmol, 40 mg) erhalten.

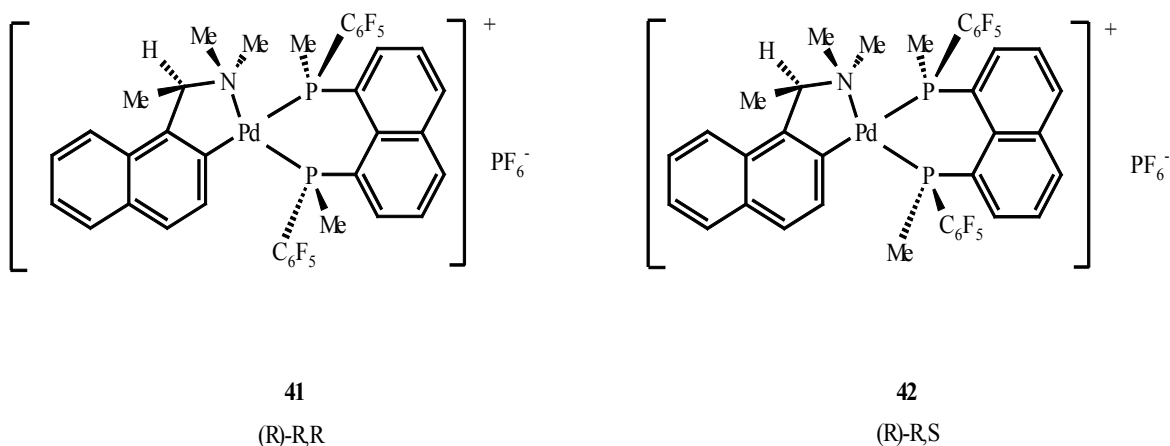


Abb. 61 Diastereomeren-Salze **41** und **42**

a)

Ausbeute **41** : 0.25 g (0.25 mmol, 76%); Fp = 245 °C

^1H -NMR (Aceton- d_6 , 200 MHz): δ = 1.99 [d, $^3J(\text{HH})$ = 6.29 Hz, 3H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)$], 2.41 – 3.21 [m_c , 12 H, P- CH_3 und N- CH_3], 4.71 [vt, $^3J(\text{HH})$ = 6.15 Hz, 1 H, $\text{CH}(\underline{\text{CH}}_3)$], 7.29 – 8.44 [m_c , 12 H, arom. H]. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6 , 100.6 MHz): δ = 15.11 [s, 2 C, P- CH_3], 41.82 und 43.11 [s, 1 C, N- CH_3], 67.57 [s, 1 C, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)$], 115.55 – 140.63 [m_c , 32 C, arom. C]. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6 , 81.0 MHz): δ_P = 10.93 [dm c , $^2J(\text{PP})$ = 74 Hz]. $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Aceton- d_6 , 200 MHz): δ = 73.1 [d, $J(\text{PF})$ = 707.6 Hz], 131.84 [m_c , 4 F, F_ortho], 148.51 [m_c , $J(\text{FF})$ = 2.3 Hz und 20 Hz, 2 F, F_para], 160.54 [m_c , $J(\text{FF})$ = 7.9 Hz und

22 Hz, 4 F, F_{meta}].– MS (FAB⁺, NBA): m/e (%) = 856 (55) [M^+], 658 (2) [$M^+ - 2 \text{ CH}_3$, C_6F_5], 198 (100) [Naphthyl-CH(CH₃)-N(CH₃)₂], 155 (18) [Naphthyl-CH(CH₃)].

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{F}_{16}\text{NP}_3\text{Pd}$ (1002.1)

Ber.: C 45.54 H 2.82 %

Gef.: C 43.55 H 2.75 %

b)

Ausbeute **42**: 40 mg (0.039 mmol, 12%); Fp = 205 °C

¹H-NMR (Aceton-d₆, 200 MHz): δ = 1.96 [m_c, 3 H, CH(CH₃)], 2.47 -2.86 [m_c, 12 H, P-CH₃, N-CH₃], 7.25 – 8.27 [m_c, 12 H, aromat. H]. – ³¹P{¹H}-NMR (Aceton-d₆, 81.0 MHz): δ_{P} = 9.15 [m_c, ² $J(\text{PP})$ = 78 Hz]. – ¹⁹F{¹H}-NMR (Aceton-d₆, 200 MHz): δ = 73.1 [d, $J(\text{PF})$ = 707.3 Hz], 133.09 [m_c, 4 F, F_{ortho}], 148.68 [m_c, $J(\text{FF})$ = 2.3 Hz und 20 Hz, 2 F, F_{para}], 160.1 [m_c, $J(\text{FF})$ = 8 Hz und 24 Hz, 4 F, F_{meta}].– MS (FAB⁺, NBA): m/e (%) = 856 (27) [M^+], 840 (1) [$M^+ - \text{CH}_3$], 198 (100) [Naphthyl-CH(CH₃)-N(CH₃)₂], 155 (25) [Naphthyl-CH(CH₃)].

$\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{F}_{16}\text{NP}_3\text{Pd}$ (1002.1)

Ber.: C 45.59 H 2.72 %

Gef.: C 45.99 H 3.38 %

9. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. A. Mc Auliffe, in „*Comprehensive Coordination Chemistry*“, G. Wilkinson (Ed.), Vol. 2, S. 990, Pergamon Press, Oxford, **1987**.
- [2] P. Thénard, *C. R. Acad. Sci.*, **1845**, 21, 144.
- [3] J. Emsley und D. Hall, „*The Chemistry of Phosphorus*“, Harper & Row Publishers, London, New York, Hagerstown, San Francisco, **1976**, 51f.
- [4] H. Albers, *Angew. Chem.*, **1950**, 62, 451.
- [5] A. B. Burg, W. Mahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 2388.
- [6] T. E. Gier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 1769.
- [7] L. R. Thorne, V. G. Anicich, W. T. Huntress, *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 98, 162.
- [8] O. J. Scherer, M. Regitz, in „*Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry*“, (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer) 1 ff, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**.
- [9] K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 2140.
- [10] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 4493.
- [11] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 884.
- [12] P. Jutzi, *Chemie in unserer Zeit*, **1981**, 15, 149.
- [13] K. Sasse in „*Houben/Weyl, Methoden der organischen Chemie*“, Bde. 12/1 und 12/2; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1963-1964**.
- [14] G. M. Kosolapoff und L. Maier, (Eds.), *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 3; John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, **1972**.
- [15] D. J. H. Smith, in „*Comprehensive Organic Chemistry*“, I. O. Sutherland (Ed.), Vol.2; Pergamon Press, Oxford, **1979**, S. 1127f.
- [16] E. Niecke, W. Flick, *Angew.Chem.*, **1974**, 86, 128; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1974**, 13, 134.
- [17] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.*, **1974**, 107, 2123
- [18] P. Beck, in *Organic Phosphorus Compounds*, G.M. Kosolapoff und L. Maier (Eds.), Vol. 2; S. 189f., John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, **1972**.
- [19] S. Okucu, A. Karaçar, M Freytag, P. G. Jones und R. Schmutzler,

- Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 1339.
- [20] Yu. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **1980**, 37, 437.
- [21] Yu. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron*, **1992**, 48, 1353.
- [22] H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.*, **1885**, 101, 1490.
- [23] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.*, **1960**, 32, 933.
- [24] R. Luckenbach, *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and related Elements*; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1973**.
- [25] (a) R. Schmutzler, *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 410; *Inorg. Synth.*, **1967**, 9, 63;
(b) R. Schmutzler, G. S. Reddy, *Inorg. Chem.*, **1965**, 4, 191; *Inorg. Chem.*, **1966**, 5, 164; (c) S. C. Peake, M. J. C. Hewson, R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. A.*, **1970**, 2364; (d) G. I. Drozd, *Russ. Chem. Rev.*, **1970**, 39, 1; *Uspekhi Khimii*, **1970**, 39, 3.
- [26] T. Kaukorat, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Heteroatom Chem.*, **1991**, 2, 81.
- [27] R.E. Dunmur, H. Thönnessen, C. Müller, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 2653.
- [28] J. F. Liebmann, A. Greenberg, *Chem. Rev.*, **1976**, 76, 311 – 365.
- [29] H. Förster, F. Vögtle, *Angew. Chem.*, **1977**, 89, 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 429.
- [30] T. T. Tidwell, *Tetrahedron*, **1978**, 34, 1855.
- [31] J. F. Blount, F. Cozzi, J. R. Damewood, L. D. Iroff, U. Sjöstrand, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 99.
- [32] J. Michl, J. A. Gladysz, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 5.
- [33] F. Vögtle, *Fascinating molecules in organic chemistry*; Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore **1992**.
- [34] M. M. Harris, A. S. Mellor, *Chem. Ind.*, **1961**, 1082.
- [35] J. Meisenheimer, O. Beisswenger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1932**, 65, 32.
- [36] P. G. Copeland, R. E. Dean, D. Mc Neil, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 1689.
- [37] V. H. Raval, A. S. Florjancic, S. P. Singh, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 8985.
- [38] S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, O. D. Lucchi, M. Manassero, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1994**, 5, 511.
- [39] A. I. Meyers, M. J. Mc Kennon, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 5869.
- [40] G. H. Christie, J. Kenner, *J. Chem. Soc.*, **1922**, 121, 614.
- [41] M. Kranz, T. Clark, P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 3317.

- [42] C. G. Hutchins, R. F. Pincock, *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 607.
- [43] A. Gamba, E. Rusconi, M. Simonetta, *Tetrahedron*, **1970**, 26, 871.
- [44] M. T. Ashby, G. N. Govindan, A. K. Grafton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4801.
- [45] (a) C. Wolf, W. A. König, C. Roussel, *Lieb. Ann. Chem.*, **1995**, 781;
(b) Yu. G. Gololobov, P. V. Petrovskii, O. V. Dougan, I. Y. Krasnova,
R. Schmutzler, L. Ernst, P. G. Jones, A. Karaçar, M. Freytag, S. Okucu,
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **2002**, 177, 1677.
- [46] F. Ullmann, J. Bielecki, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **1901**, 34, 2184.
- [47] F. Ullmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **1903**, 36, 2382.
- [48] C. S. Schoepfle, *J. Am. Chem. Soc.*, **1923**, 45, 1571.
- [49] V. Penalva, J. Hassan, L. Lavenot, C. Gozzi, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 2559.
- [50] S. Zhang, D. Zhang, L. S. Liebeskind, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 2312.
- [51] B. C. Ranu, P. Dutta, A. Sarkar, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 9557.
- [52] E. Salcellarios, T. Kyrimis, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, **1924**, 57, 325.
- [53] J. Krizewsky, E. B. Turner, *J. chem. Soc.*, **1919**, 115, 559.
- [54] S. K. Taylor, S. G. Bennett, K. J. Heinz, L. K. Lashley, *J. Org. Chem.*, **1981**, 46, 2194.
- [55] M. Tanaka, H. Nakashima, M. Fujiwara, H. Ando, Y. Souma, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 788.
- [56] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **1981**, 11, 513.
- [57] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457.
- [58] N. G. Andersen, P. Shawn, P. Maddaford, B. A. Keay, *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 9556.
- [59] C. Rossini, L. Franzini, A. Raffaelli, P. Salvadori, *Synthesis*, **1992**, 503.
- [60] J. Brussee, A. C. A. Jansen, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 3261.
- [61] J. Brussee, J. L. G. Groenendijk, J. M. te Koppele, A. C. A. Jansen, *Tetrahedron*, **1985**, 41, 3313.
- [62] K. Yamamoto, H. Fukushima, N. Nakazaki, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1984**, 1490.
- [63] T. Hayashi, K. Hayashizaki, T. Kiyoi, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8153.
- [64] B. H. Lipshutz, F. Kayser, Z. P. Liu, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 1962;

- Angew. Chem.Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 1842.
- [65] J. Jacques, C. Fouquey, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 4617.
- [66] J. M. Brunel, G. Buono, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 7313.
- [67] M. Wang, S. Z. Liu, J. Liu, B. F. Hu, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 7364.
- [68] K. Fuji, M. Node, F. Tinaka, D. Hosoi, *Tetrahedron Lett.*, **1989**, 30, 2825.
- [69] S. Miyano, M. Tobita, M. Nawa, S. Sato, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 1233.
- [70] S. Miyano, H. Fukushima, S. Handa, H. Ito, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1988**, 61, 3249.
- [71] N. Komatsu, Y. Nishibayashi, T. Sugita, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 5391.
- [72] J. T. Wang, X. Fan, Y. M. Quian, *Synthesis*, **1989**, 291.
- [73] M. T. Reetz, S. H. Kyung, C. Bolm, T. Zierke, *Chem. Ind.*, **1986**, 824.
- [74] T. Ohta, M. Ito, K. Inagaki, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 1615.
- [75] D. J. Cram, R. C. Hegelson, S. C. Peacock, L. J. Kaplan, L. A. Domeier, P. Moreau, K. Koga, J. M. Mayer, Y. Chao, M. G. Siegel, D. H. Hoffmann, G. D. Y. Sogah, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 1930.
- [76] H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 629.
- [77] H. Takaya, S. Akutagawa, R. Noyori, *Org.Synth.*, **1989**, 67, 20.
- [78] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 7932.
- [79] M. Vondenhof, J. Mattay, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 985.
- [80] K. Tanaka, T. Okada, F. Toda, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1147.
- [81] D. Cai, J. F. Payack, D. R. Bender, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 7180.
- [82] A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron*, **1984**, 40, 1245.
- [83] K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 5208.
- [84] T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 3174.

- [85] R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, T. Ohta, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7117.
- [86] M. Kitamura, Y. Hsiao, R. Noyori, H. Takaya, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 4829.
- [87] M. Kitamura, Y. Hsiao, M. Ohta, M. Tsukamoto, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 297.
- [88] H. Takaya, T. Ohta, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, S. Inoue, I. Kasahara, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 1596.
- [89] M. Kitamura, I. Kasahara, K. Manabe, R. Noyori, H. Takaya, *J. Org. Chem.*, **1988**, *53*, 708.
- [90] M. Kitamura, T. Okhuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 629.
- [91] T. Ohta, M. Tsutomu, N. Seido, H. Kumobayashi, H. Takaya, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 357.
- [92] T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 5579.
- [93] A. Atterberg, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, **1876**, *9*, 1736.
- [94] R. F. Evans, W. L. Le Quesne, *J. Org. Chem.*, **1950**, *15*, 19.
- [95] F. Bell, W. H. Hunter, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2903.
- [96] J. A. A. Ketelaar, E. C. Kooyman, *Rec. Trav. Chim.*, **1946**, *65*, 859.
- [97] L. F. Fieser, W. C. Lothrop, *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, *57*, 1459.
- [98] G. M. Badger, *Quart. Reviews*, **1951**, *5*, 147.
- [99] R. Schröck, K. Angermaier, A. Sladek, H. Schmidbaur, *Organometallics*, **1994**, *13*, 3399.
- [100] J. Handal, J. G. White, R. W. Franck, Y. H. Yuh, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 3345.
- [101] J. F. Blount, F. Cozzi, J. R. Damewood, L. D. Iroff, U. Sjöstrand, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 99.
- [102] J. E. Anderson, R. W. Franck, W. L. Mandella, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 4608.
- [103] M. G. Hutchings, I. Watt, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *177*, 329.
- [104] F. A. L. Anet, D. Donovan, U. Sjöstrand, F. Cozzi, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 1748.
- [105] W. D. Hounshell, F. A. L. Anet, F. Cozzi, J. R. Damewood, C. A. Johnson, U. Sjöstrand, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 5941.

- [106] V. Balasubramaniyan, *Chem. Rev.*, **1966**, 66, 567.
- [107] R. G. Kadesch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1207.
- [108] N. Campbell, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2784.
- [109] R. W. Franck, E. G. Leser, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 1577.
- [110] H. Schmidbaur, H. J. Öller, D. L. Wilkinson, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.*, **1989**, 122, 31.
- [111] W. Nakanishi, S. Hayashi, S. Toyota, *Chem. Comm.*, **1996**, 371.
- [112] H. Fujihara, H. Ishitani, Y. Takaguchi, N. Furukawa, *Chem. Lett.*, **1995**, 571.
- [113] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.*, **1990**, 62, 1155.
- [114] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, J. C. Young, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1371.
- [115] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.*, **1989**, 61, 1681.
- [116] J. T. B. H. Jastrzebski, G. van Koten, *Adv. Organomet. Chem.*, **1993**, 35, 241.
- [117] F. Carré, G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, N. K. Nayyar, C. Reyé, *Organometallics*, **1990**, 9, 1989.
- [118] C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Monforte, C. Reyé, J. P. Declerq, A. Dubourg, *Angew. Chem.*, **1993**, 105, 1529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1430.
- [119] M. Chauhan, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reyé, J. P. Declerq, A. Dubourg, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 510, 173.
- [120] C. Chuit, R. J. P. Corriu, P. Monforte, C. Reyé, J. P. Declerq, A. Dubourg, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 511, 171.
- [121] T. Kaukorat, I. Neda, R. Schmutzler, *Coord. Chem. Rev.*, **1994**, 137, 53.
- [122] K. P. John, R. Schmutzler, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 1841.
- [123] K. P. John, R. Schmutzler, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1974**, 2466.
- [124] G. P. Schiemenz, E. Papageorgiou, *Phosphorus and Sulfur*, **1982**, 13, 41.
- [125] L. Horner, G. Simons, *Phosphorus and Sulfur*, **1983**, 15, 165.
- [126] J. Meinwald, S. Knapp, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 6532.
- [127] R. J. Bailey, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 8116.
- [128] L. S. Yang, H. Shechter, *Chem. Comm.*, **1976**, 775.
- [129] A. L. Green, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 4306.
- [130] E. C. Wagner, *J. Org. Chem.*, **1940**, 5, 133.

- [131] P. H. Gore, M. Yusuf, *Chem. Comm.*, **1969**, 1487.
- [132] F. F. H. Yew, R. J. Kurland, B. J. Mair, *Anal. Chem.*, **1964**, 47, 1951.
- [133] R. D. Rieke, K. White, E. Mc Bride, *J. Org. Chem.*, **1975**, 38, 1430.
- [134] J. W. Emsley, *J. Chem. Soc., Perkin II*, **1973**, 611.
- [135] P. R. Wells, P. G. E. Alcorn, *Austral. J. Chem.*, **1963**, 16, 1108.
- [136] T. Costa, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 1374.
- [137] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen: ³¹P-NMR-Spektroskopie*, Bd. 3; 145, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1993**.
- [138] R. D. Jackson, S. James, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 458, C3.
- [139] J. van Soolingen, R. J. de Lang, R. den Besten, P. A. A. Klusener, N. Veldman, A. L. Spek, L. Brandsma, *Synth. Commun.*, **1995**, 25, 1741.
- [140] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Wintermann, *Chem. Comm.*, **1968**, 723.
- [141] H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 1420.
- [142] H. E. Katz, *Organometallics*, **1987**, 6, 1134.
- [143] H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 895;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1988**, 27, 865.
- [144] R. W. Alder, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1215.
- [145] V. W. W. Yam, S. W. K. Choi, K. K. Cheung, *Chem. Comm.*, **1996**, 1173.
- [146] G. P. C. M. Dekker, A. Buijs, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, Y. F. Wang, C. H. Stam, *Organometallics*, **1992**, 11, 1937.
- [147] (a) G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, *Organometallics*, **1992**, 11, 1598; (b) G. P. C. M. Dekker, C. J. Elsevier, K. Vrieze, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeek, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, 430, 357.
- [148] M. I. Bruce, P. A. Humphrey, S. Okucu, R. Schmutzler, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta*, **2004**, 357, 1805.
- [149] A. Karaçar, M. Freytag, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 533.
- [150] A. Karaçar, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig, **2002**.

- [151] K. Tamao, H. Yamamoto, H. Matsumoto, N. Miyake, T. Hayashi, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 16, 1389.
- [152] H. Bahrmann, K. Bergrath, H.-J. Kleiner, P. Lappe, C. Naumann, D. Peters, D. Regnat, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 520, 97.
- [153] R. W. Eckl, T. Priermeier, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 532, 243.
- [154] H. Klein, R. Jackstell, K.-D. Wiese, C. Borgmann, M. Beller, *Angew. Chem.*, **2001**, 113, 3505; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3408.
- [155] Y.-G. Zhou, X. Zhang, *Chem. Comm.*, **2002**, 1124.
- [156] (a) s. [124]; (b) G. P. Schiemenz, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2000**, 163, 185; (c) G. P. Schiemenz, R. Bukowski, L. Eckholtz, B. Varnskühler, *Z. Naturforsch.*, **2000**, 55b, 12; (d) G. P. Schiemenz, S. Pörksen, C. Näther, *Z. Naturforsch.*, **2000**, 55b, 841.
- [157] (a) C. Chuit, C. Reyé, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1847; (b) M. Chauhan, C. Chuit, A. Fruchier, C. Reyé, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1336; (c) F. H. Carre, C. Chuit, R. J. P. Corriu, W. E. Douglas, D. M. H. Guy, C. Reyé, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 647.
- [158] s. [146].
- [159] (a) G. A. Luinstra, P. H. P. Brinkmann, *Organometallics*, **1998**, 17, 5160; (b) P. H. P. Brinkmann, G. A. Luinstra, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 572, 193.
- [160] (a) H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta*, **1919**, 2, 635; H. Staudinger, E. Hauser, *Helv. Chim. Acta*, **1921**, 4, 861; (b) s.[20] und [21], (c) J. R Goerlich, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 707.
- [161] V. P. Kukhar, V. A. Gilyarov, *Pure Appl. Chem.*, **1980**, 52, 891.
- [162] (a) A. Karaçar, M. Freytag, H. Thönnessen, J. Omelanczuk, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 2361; (b) A. Karaçar, M. Freytag, H. Thönnessen, J. Omelanczuk, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Heteroatom Chemistry*, **2001**, 12, 102; (c) A. Karaçar, M. Freytag, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 1571; (d) A. Karaçar, V. Klaukien M. Freytag, H. Thönnessen, J. Omelanczuk, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2001**, 627, 2589.
- [163] (a) P. Kilian, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem Eur. J.*, **2003**, 9, 215;

- (b) P. Kilian, D. Philp, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 249.
- [164] s. [152]
- [165] H.-J. Kleiner, D. Regnat, H. Roeschert, Hoechst AG; EP 673.944 (1995); C.A. **124**, 56313 (1995)
- [166] F. Bitterer, O. Herd, M. Kühnel, O. Stelzer, N. Weferling, W. S. Sheldrick, J. Hahn, S. Nagel, N. Roesch, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 6408.
- [167] D. M. Hall, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1242.
- [168] B. J. Walker, *Organophosphorus Chemistry*, Penguin Books Ltd., Harmondsworth, S. 54/55, **1972**.
- [169] s. [137]
- [170] J. H. Letcher, J. R. van Wazer, *Top. Phosphorus Chem*, **1966**, 5, 75.
- [171] H. Friebolin, „*Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*“, 2. Aufl.; VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim, New York, Cambridge, Basel, S. 69, **1992**.
- [172] P. Rademacher, in „*Physikalische Organische Chemie*“, Bd. 2, „Strukturen organischer Moleküle“ (M. Klessinger, Hrsg.); VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, S. 56, **1987**.
- [173] s. [169], S. 53.
- [174] J. Beninate, G. Drake, W. Reeves, United States Dept. of Agriculture, U. S. Pat. 3,268,360 (1966); C. A. **65**, 20278 (1966).
- [175] (a) W. Asher, *Nature*, **1963**, 200, 912; (b) B. Khaskin, N. Tutturina, N. Melnikov, *Zh. Obshch. Khim.*, **1968**, 38, 2652; (c) J. Knypl, *Naturwissenschaften*, **1967**, 54, 146.
- [176] D. Fabbri, S. Gladiali, O. De Lucchi, *Synth. Commun.*, **1994**, 24, 1271.
- [177] S. Gladiali, D. Fabbri, *Chem. Ber./Recueil*, **1997**, 130, 543.
- [178] (a) F. Mathey, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 429; (b) A. Dore, D. Fabbri, S. Gladiali, O. De Lucchi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 14, 1124; (c) A. A. Watson, A. C. Willis, S. B. Wild, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 445, 71.
- [179] (a) s. [152]; (b) s. [154]
- [180] W. Voskuil, J. F. Arens, *Recueil*, **1963**, 82, 302.
- [181] H. Hoffmann, P. Schellenbeck, *Chem. Ber.*, **1966**, 99, 1134.
- [182] s. [137], S. 9.

- [183] (a) M. A. Davis, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 1161.; (b) G. Heckmann, B. Neumüller, E. Fluck, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1987**, 554, 146.
- [184] C. D. Rithner, C. H. Bushweller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 7823.
- [185] s. [171], S. 44, 122.
- [186] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, S. 103, **1973**.
- [187] s. [169], S. 124, 127.
- [188] s. [171], S. 23, 73.
- [189] M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1981**, 325.
- [190] C. Fenselau, R. J. Cotter, *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 501.
- [191] s. [172], S. 83.
- [192] Cambridge Soft (Software), "*CS Chem3D (ChemOffice2004)*", Cambridge Soft Corp., Cambridge, Massachusetts, USA.
- [193] (a) I. G. Stara, I. Stary, J. Zavada, *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 6966; (b) I. G. Stara, I. Stary, M. Tichy, J. Zavada, P. Fiedler, *J. Org. Chem.*, **1994**, 59, 1326; (c) R. Noyori, N. Sano, S. Murata, Y. Okamoto, H. Yuki, T. Ito, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 2969.
- [194] L. Maier, in *Organic Phosphorus Compounds*, G.M. Kosolapoff und L. Maier (Eds.), Vol. 2; John Wiley and Sons, New York, London, Sydney, Toronto, **1972**, S. 1f.
- [195] (a) E. P. Kyba, S. T. Liu, R. L. Harris, *Organometallics*, **1983**, 2, 1877; (b) E. P. Kyba, M. C. Kerby, S. P. Rines, *Organometallics*, **1986**, 5, 1189.
- [196] K. Issleib, E. Leissring, H. Meyer, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22, 4475.
- [197] (a) W. Levason, K. G. Smith, C.A. Mc Auliffe, F. P. Mc Cullough, R. D. Sedgwick, S. G. Murray, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 1718; (b) H. J. Wörtz, E. Quien, H. P. Latscha, *Z. Naturforsch., Teil B*, **1984**, 39, 1706; (c) E. P. Kyba, S. P. Rines, P. W. Owens, S. S. P. Chou, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 22, 1875; (d) K. Issleib, E. Leissring, M. Riemer, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 519, 75.
- [198] (a) s. [136]; (b) T. Costa, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, **1982**, 115, 1374; (c) K. J. Brown, M. S. Berry, K. C. Waterman, D. Lingenfelter, J. R. Murdoch,

- J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4717; (d) s. [78].
- [199] (a) s. [151]; (b) H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 4717.
- [200] (a) T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 481; (b) H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 6429.
- [201] (a) V. Caplar, G. Comisso, V. Sunjic, *Synthesis*, **1981**, 85; (b) L. Horner, *Pure Appl. Chem.*, **1980**, *52*, 843; (c) D. Valentine, J. W. Scott, *Synthesis*, **1978**, 329.
- [202] (a) R. Noyori, in *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, John Wiley & Sons: New York, **1994**, Kap. 1; (b) S. H. Bergens, P. Nohada, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 2121, 2128.
- [203] (a) *Rhodium Catalyzed Hydroformylation* (Hrsg.: P. W. N. M. van Leeuwen, C. Claver); Kluwer, Dordrecht, **2000**; (b) F. Ungvary, *Coord. Chem. Rev.*, **2002**, *228*, 61.
- [204] B. Cornils, in *New Syntheses with Carbon Monoxide* (Hrsg.: J. Falbe); Springer-Verlag, Berlin, New York, Tokyo, **1980**, Kap. 1.
- [205] H. Weber, W. Dimmling, A. M. Desai, *Hydrocarbon Process.* **1976**, *4*, 127; C. A., **1976**, *85*, 33763j.
- [206] (a) O. Roelen, *Angew. Chem.*, **1948**, *60*, 62; (b) O. Roelen, *Chem. Exp. Didakt.*, **1977**, *3*, 119; C. A., **1977**, *87*, 4734m; (c) B. Cornils, W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1993**, *41*, 544; (d) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl.; B. G. Teubner, Stuttgart, **1993**, S. 504.
- [207] C. W. Kohlpaintner, C. D. Frohning, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann); Wiley-VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1996**, S. 3ff.
- [208] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2741.
- [209] C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5535.
- [210] (a) A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *108*, 27; (b) A. Börner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, 327; (c) D. Selent, K.-D. Wiese, D. Röttger, A. Börner,

- Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 1694; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, *39*, 1639.
- [211] s. [151]
- [212] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, R. B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **1995**, *97*, 65; C. A., **1995**, *123*, 144025t.
- [213] (a) M. T. Reetz, A. Gosberg, R. Goddard, S.-H. Kyung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 2077; (b) C. Claver, E. Fernandez, A. Gillon, K. Heslop, D. J. Hyett, A. Martorell, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 961; (c) D. Haag, J. Runsink, H.-D. Scharf, *Organometallics* **1998**, *17*, 398; (d) H. Urata, Y. Wada (Mitsubishi Chemical Corp., Japan) PCT Int. Appl. WO 98 43,935, **1998**; C. A. **1998**, *129*, 289879h.
- [214] (a) C. A. Mc Auliffe, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, (Hrsg.: G. Wilkinson), Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, **1987**, 989; (b) J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*, 3. Aufl.; Harper Collins, New York, **1983**, 429.
- [215] A. D. U. Hardy, G. A. Sim, *J. Chem Soc., Dalton Trans.*, **1972**, 1900.
- [216] (a) A. Karaçar, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Chem. Ber./Recueil*, **1997**, *130*, 1485; (b) s. [162c].
- [217] L. Maier, *Helv. Chim. Acta*, **1963**, *46*, 2667.
- [218] J. R. van Wazer, C. F. Callis, J. N. Shoolery, R. C. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 5715.
- [219] J. R. Durig, J. F. Sullivan, S. Craddock, *J. Mol. Struct.*, **1986**, *145*, 127.
- [220] J. F. Blount, C. A. Maryanoff, K. Mislow, *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 913.
- [221] D. G. Gilheany in, “*The Chemistry of Organophosphorus Compounds*”, F. R. Hartley (Ed.), Vol. 1, S.15, John Wiley and Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore, **1990**.
- [222] P. Dierkes, S. Ramdeehul, L. Barloy, A. De Cian, J. Fischer, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, J. A. Osborn, *Angew. Chem.*, **1988**, *110*, 3299; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 3316.
- [223] K. Issleib, E. Leissring, H. Schmidt, *Phosphorus and Sulfur*, **1983**, *18*, 15.
- [224] (a) M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 8518; (b) M. J. Burk, J. E. Feaster, W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 10125; (c) J. Albrecht,

- U. Nagel, *Angew. Chem.*, **1996**, *108*, 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 407.
- [225] (a) L. Dahlenburg, V. Kurth, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 597; (b) L. Dahlenburg, A. Kaunert, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 885; (c) V. Gee, A. G. Orpen, H. Phetmung, P. G. Pringle, R. I. Pugh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1999**, 901.
- [226] s. [169], S. 169.
- [227] S. O. Grim, A. W. Yankowski, *J. Org. Chem.*, **1977**, *42*, 1236.
- [228] P. N. M. Botman, O. David, A. Amore, J. Dinkelaar, M. T. Vlaar, K. Goublitz, J. Fraanje, H. Schenk, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Angew. Chem.*, **2004**, *116*, 3553; *Angew. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3471.
- [229] P. Wimmer, M. Widhalm, *Monatsh. Chem.*, **1996**, *127*, 669.
- [230] P. Wimmer, G. Klintschar, M. Widhalm, *Heterocycles*, **1995**, *41*, 2745.
- [231] (a) J. C. Jeffrey, T. B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 2658; (b) J. A. Davies, F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, **1981**, *81*, 79.
- [232] (a) A. Heßler, J. Fischer, S. Kucken, O. Stelzer, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 481; (b) J. Heinicke, R. Kadyrov, M. K. Kindermann, M. Kloss, A. Fischer, P. G. Jones, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*, 1061; (c) M. Hingst, M. Tepper, O. Stelzer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 73; (d) J. J. Schneider, *Nachr. Chem.*, **2000**, *48*, 614.
- [233] G. W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto **1980**.
- [234] (a) C. Abu-Gnim, I. Amer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 115; (b) J. R. Dilworth, J. R. Miller, N. Wheatley, M. J. Baker, J. G. Sunley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 1579.
- [235] (a) A. Bader, E. Lindner, *Coord. Chem. Rev.*, **1991**, *108*, 27; (b) V. V. Grushin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5831.
- [236] (a) H. Schmidbaur, J. Ebner von Eschenbach, O. Kumberger, G. Müller, *Chem. Ber.*, **1990**, *123*, 2261; (b) J. Browning, G. W. Bushnell, K. R. Dixon, R. W. Hilt, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, *452*, 205; (c) P. G. Jones, B. Ahrens, *Chem. Commun.* **1998**, 2307.
- [237] (a) M. S. Balakrishna, R. Klein, S. Uhlenbrock, A. A. Pinkerton, R. G. Cavell, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 5676; (b) M. S. Balakrishna, B. D. Santarsiero, R. G.

- Cavell, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 3079; (c) S. M. Young, V. Carperos, A. D. Norman, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 2000.
- [238] (a) M. O. Bevierre, F. Mercier, L. Richard, F. Mathey, *Angew. Chem.*, **1990**, 102, 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 655; (b) C. L. Thurner, M. Barz, M. Spiegler, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.*, **1997**, 541, 39; (c) G. Pilloni, B. Longato, G. Bandoli, *Inorg. Chim. Acta*, **1998**, 277, 163.
- [239] A. Karaçar, M. Freytag, H. Thönnessen, J. Omelanczuk, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2000**, 626, 2361.
- [240] (a) s. [138]; (b) S. L. James, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 525, 299; A. Karaçar, M. Freytag, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**, 628, 533.
- [241] (a) H. Bock, M. Schöller, *Angew. Chem.*, **1968**, 80, 667; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1968**, 7, 636; (b) H. Bock, M. Schöller, *Chem. Ber.*, **1969**, 102, 38.
- [242] (a) A. V. Kirsanov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk*, **1950**, 426; C. A. **1951**, 45, 1503a; (b) A. V. Kirsanov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Khim. Nauk.*, **1954**, 646; C. A. **1955**, 49, 13161g;.
- [243] (a) s. [160]; (b) L. Birkofer, S. M. Kim, *Chem. Ber.*, **1990**, 97, 2100.
- [244] (a) s. [136]; (b) s. [138]; (c) A. Karaçar, H. Thönnessen, P. G. Jones, R. Bartsch, R. Schmutzler, *Heteroatom Chem.*, **1997**, 8, 539.
- [245] s. [137], S. 8, 32.
- [246] (a) B. E. Mann, C. Masters, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 1104;
(b) B. E. Mann, B. L. Shaw, R. M. Slade, *J. Chem. Soc. A*, **1971**, 2976;
(c) L. M. Venanzi, *Pure and Appl. Chem.*, **1980**, 52, 1117.
- [247] P. E. Garrou, *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 229.
- [248] (a) T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, **1973**, 10, 335;
(b) S. S. Zumdahl, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, 90, 6669.
- [249] T. S. Lobana, „Coordination chemistry of phosphine chalcogenides and their analytical and catalytic applications”, Kap. 8 in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 2, Ed.: F. R. Hartley; John Wiley & Sons Ltd., Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore **1992**, S. 409.
- [250] (a) s. [236]; (b) S. O Grim, L. C. Satek, C. A. Tolman, J. P. Jesson, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 656; (c) R. Uson, A. Laguna, M. Laguna, M. N. Fraile, P. G. Jones, C. F.

- Erdbrugger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 73; (d) T. S. Lobana, M. K. Sandhu, M. J. Liddel, E. R. T. Tiekink, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 691; (e) P. G. Jones, C. Thöne, *Acta Crystallogr.*, **1992**, C48, 2114.
- [251] (a) E. I. Matrosov, Z. A. Starikova, A. I. Yanovsky, D. I. Lobanov, I. M. Aladzheva, O. V. Bykhovskaya, Yu. T. Struchkov, T. A. Mastryukova, M. I. Kabachnik, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 535, 121; (b) s. [238]; (c) V. Cadierno, J. Diez, S. E. Garcia-Garrido, S. Garcia-Grande, J. Gimeno, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 1465.
- [252] M. J. Baker, M. F. Giles, A. G. Orpen, M. J. Taylor, R. J. Watt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 197.
- [253] S. O. Grim, E. D. Walton, *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 1982.
- [254] (a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; University Science Books, Mill Valley, California, **1987**; (b) M. Rahman, H. Y. Liu, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1987**, 6, 650; (c) R. Mason, D. W. Meek, *Angew. Chem.*, **1978**, 90, 195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1978**, 17, 183.
- [255] (a) M. E. Squires, D. J. Sardella, L. B. Kool, *Organometallics*, **1994**, 13, 2970; (b) R. K. Mervin, R. C. Schnabel, J. D. Koola, D. M. Roddick, *Organometallics*, **1992**, 11, 2972; (c) M. J. Atherton, K. S. Coleman, J. Fawcett, J. H. Holloway, E. G. Hope, A. Karaçar, L. A. Peck, G. C. Saunders, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 4029.
- [256] (a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.*, **1977**, 77, 313; (b) R. B. King, W. M. Rhee, *Inorg. Chem.*, **1978**, 17, 2961; (c) M. Fild, W. Handke, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch.*, **1980**, 35b, 838; (d) L. Manojlovic-Muir, I. R. Jobe, B. J. Maya, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1987**, 2117; (e) S. E. Kegley, D. T. Bergstrom, L. S. Crocker, E. P. Weiss, W. G. Berndt, A. L. Rheingold, *Organometallics*, **1991**, 10, 567; (f) F. Teixidor, C. Vinas, M. Mar Abad, R. Kivekäs, R. Silanpää, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, 509, 139.
- [257] (a) H.-J. Würz, E. Quien, H. P. Latscha, *Z. Naturforsch.*, **1984**, 39b, 1706; (b) s. [195]; (c) s. [222]; (d) M. J. Burk, M. F. Gross, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 9363; (e) M. J. Burk (Du Pont), US Pat. 5171892, **1992**; C. A. 1993, 118,

- P255118s; (f) C. Eckkert, L. Dahlenburg, A. Wolski, *Z. Naturforsch.*, **1995**, 50b, 1004.
- [258] (a) s. [257e]; (b) K. Issleib, E. Leissring, H. Schmidt, *Phosphorus and Sulfur*, **1983**, 18, 15.
- [259] (a) M. J. Burk, J. E. Feaster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6266; (b) M. J. Burk, J. R. Lee, J. P. Martinez, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 10847.
- [260] s. [137], S. 45, 111.
- [261] W. L. Steffen, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2432.
- [262] P. G. Jones, H. Thönnessen, A. Karaçar, R. Schmutzler, *Acta Crystallogr.*, **1997**, C53, 1119.
- [263] J. Meisenheimer, L. Lichtenstadt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1911**, 44, 456.
- [264] J. Meisenheimer, J. Cooper, M. Horing, W. Lauter, L. Lichtenstadt, W. Samuel, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1926**, 449, 213.
- [265] F. Toda, K. Mori, Z. Stein, I. Goldberg, *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 308.
- [266] (a) K. Tani, L. D. Brown, J. Ahmed, J. A. Ibers, M. Yokota, A. Nakamura, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 7876; (b) S. Otsuka, A. Nakamura, T. Kano, K. Tani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 4301.
- [267] (a) N. K. Roberts, S. B. Wild, *J. Am. chem. Soc.*, **1979**, 101, 6254; (b) G. Salem, S. B. Wild, *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 4049; (c) D. G. Allen, G. M. Mc Laughlin, G. B. Robertson, W. L. Steffen, G. Salem, S. B. Wild, *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, 1007; (d) J. W. L. Martin, J. A. L. Palmer, S. B. Wild, *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 2664; (e) P. H. Leung, A. C. Willis, S. B. Wild, *Inorg. Chem.*, **1992**, 31, 1406.
- [268] (a) N. H. Alcock, J. M. Brown, D. I. Hulmes, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1993**, 4, 743; (b) s. [78]; (c) s. [82].
- [269] M. Pabel, A. C. Willis, S. B. Wild, *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 1971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 526.
- [270] P. E. Garrou, *Inorg. Chem.*, **1975**, 14, 1453 ; *Chem. Rev.*, **1981**, 81, 229.
- [271] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3. Auflage; Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, **1998**.
- [272] M. Casey, J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, "Advanced Practical Organic Chemistry"; Blackie and Son Ltd., Glasgow, **1990**, S.28ff.

- [273] L. Roth, U. Weller, „*Sicherheitsfibel Chemie*“, 5. Aufl.; ecomed, Landsberg Lech, **1991**.
- [274] P. Rinze, „*Gefahrstoffe an Hochschulen*“; Textausgabe der TRGS 451, Umgang mit Gefahrstoffen im Hochschulbereich mit zusätzlichen Erläuterungen, Gesellschaft Deutscher Chemiker (Hrsg.); VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Cambridge, Basel, **1992**.
- [275] H. Hörath, „*Gefährliche Stoffe und Zubereitungen*“, 4. Aufl.; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, **1995**.
- [276] R. E. Lenga, „*The Sigma–Aldrich Library of Chemical Safety Data*“; Sigma Aldrich Corporation, Milwaukee, **1998**.
- [277] D. Bernabei, „*Sicherheits-Handbuch für das Labor*“, E. Merck, Darmstadt (Hrsg.); GIT Verlag, Darmstadt, **1991**.
- [278] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, „*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*“, 3. überarb. Aufl.; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1987**.
- [279] S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, „*NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen, ³¹P-NMR*“, Bd. 3; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1993**.
- [280] (a) s. [181]; (b) K. Issleib, F. Krech, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 13, 283; (c) R.A. Strecker, J. L. Snead, G.P. Sollot, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 210.
- [281] A. B. Burg, P. J. Slota, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1107.
- [282] (a) W. Dixon, M.M. Harris, R.Z. Mazengo, *J. Chem. Soc. (B)* **1971**, 775;
(b) D. D. Fitts, M. Siegel, K. Mislow, *J. Amer. Chem. Soc.* **1958**, 80, 480.
- [283] (a) W.A. Herrmann, C.W. Kohlpaintner, R.B. Manetsberger, H. Bahrmann, H. Kottmann, *J. Mol. Catal. A* **1995**, 97, 65; Chem. Abstr. **1995** 123, 144025t; (b) L.M. Engelhardt, W.-P. Leung, C.L. Raston, G. Salem, P. Twiss, A.H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2403.

10. Anhang

10.1 Verzeichnis verwendeter Abkürzungen und Symbole

XX	Nummer einer Verbindung	[XX]	Referenznummer
Abb.	Abbildung	ber.	berechnet
gef.	gefunden	Tab.	Tabelle
RT	Raumtemperatur	h	Stunde(n)
d	Tag(e)	vgl.	vergleiche
i.V.	im Vakuum	R	Alkyl
Me	Methyl	Et	Ethyl
<i>i</i> -Pr	Isopropyl	<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> -Butyl
Ph	Phenyl	THF	Tetrahydrofuran
DMSO	Dimethylsulfoxid	DMF	Dimethylformamid
MeOH	Methanol	Et ₂ O	Diethylether
NBA	Nitrobenzylalkohol	cod	Cyclooctadien
<i>n</i> -BuLi	Butyllithium	Fp.	Schmelzpunkt
Kp.	Siedepunkt	Zers.	Zersetzungspunkt
FAB	Fast Atom Bombardment	EI	Elektron Impact
MS	Massenspektrum	<i>m/z</i>	Massenzahl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	[M] ⁺	Molekülion
COSY	Correlation Spectroscopy	s	Singulett
d	Dublett	t	Triplett
q	Quartett	m	Multiplett
<i>m_c</i>	komplexes Multiplett	^x <i>J</i> (AB)	Kopplungskonstante
σ ⁿ P	Phosphor der Koordinationszahl <i>n</i>		zwischen den Kernen
λ ⁿ P	Phosphor der Oxidationszahl <i>n</i>		A und B
ppm	parts per million	Hz	Hertz [cm ⁻¹]
δ	chemische Verschiebung		

10.2 Strukturdaten

10.2.1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 2

Strukturkennzeichen	oktapi	
Summenformel	C ₃₄ H ₄₄ O ₆ P ₂	
Molmasse	610.63	
Temperatur	143(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 1048.7(4) pm	$\alpha = 79.126(12)^\circ$
	b = 1348.5(5) pm	$\beta = 83.876(12)^\circ$
	c = 1352.4(5) pm	$\gamma = 75.481(12)^\circ$
Zellvolumen, Z	1.8147(11) nm ³ , 2	
Berechnete Dichte	1.118 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.158 mm ⁻¹	
F(000)	652	
Kristallgröße	0.39 x 0.22 x 0.17 mm	
Gemessener θ Bereich	1.54 bis 25.00°	
Indexgrenzen	$-12 \leq h \leq 12, -16 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 16$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	14860	
Unabhängige Reflexe	6377 [$R_{\text{Int.}} = 0.2129$]	
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	None	
Strukturverfeinerung	Full-matrix Least-Squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	6377 / 0 / 403	
Goodness-of-Fit an F^2	1.027	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0783, wR_2 = 0.1809$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.1193, wR_2 = 0.2198$	
Größtes Maximum und Minimum	701 and -668 e nm ⁻³	

Tabelle 10.2.1.1 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope

Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **2**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	8041(1)	3150(1)	227(1)	26(1)
P(2)	7348(1)	2089(1)	4725(1)	25(1)
O(1)	8873(2)	2802(2)	-639(2)	35(1)
O(2)	6546(2)	3632(2)	1(2)	35(1)
O(3)	7997(2)	2282(2)	1180(2)	33(1)
O(4)	5987(2)	2313(2)	5153(2)	30(1)
O(5)	7893(3)	940(2)	4538(2)	43(1)
O(6)	8356(2)	2311(2)	5371(2)	42(1)
C(1)	7667(3)	2776(2)	3494(3)	26(1)
C(2)	7395(3)	3946(2)	3398(3)	24(1)
C(3)	6200(3)	4496(2)	3823(3)	26(1)
C(4)	5911(3)	5550(2)	3754(3)	27(1)
C(5)	6789(3)	6138(2)	3225(3)	25(1)
C(6)	6503(3)	7238(2)	3130(3)	26(1)
C(7)	7336(4)	7788(3)	2568(3)	32(1)
C(8)	8493(3)	7278(2)	2079(3)	30(1)
C(9)	8818(3)	6213(2)	2175(3)	26(1)
C(10)	7975(3)	5611(2)	2753(3)	22(1)
C(11)	8278(3)	4497(2)	2860(3)	22(1)
C(12)	9560(3)	3963(2)	2379(3)	24(1)
C(13)	10702(3)	3668(2)	2953(3)	24(1)
C(14)	10664(3)	3841(2)	3953(3)	30(1)
C(15)	11775(3)	3575(3)	4491(3)	34(1)
C(16)	12995(4)	3123(3)	4048(3)	36(1)
C(17)	13084(3)	2934(3)	3071(4)	36(1)
C(18)	11946(3)	3204(2)	2497(3)	28(1)
C(19)	12001(3)	3036(2)	1497(3)	32(1)
C(20)	10907(3)	3315(2)	961(3)	29(1)
C(21)	9663(3)	3791(2)	1391(3)	24(1)
C(22)	8487(3)	4141(2)	769(3)	26(1)

C(23)	6023(4)	3757(3)	-982(3)	34(1)
C(24)	6060(5)	4811(3)	-1567(4)	51(1)
C(25)	4655(4)	3593(3)	-777(4)	44(1)
C(26)	7683(4)	1307(3)	1056(4)	44(1)
C(27)	6416(5)	1235(4)	1677(5)	62(1)
C(28)	8822(6)	438(4)	1389(7)	95(3)
C(29)	8062(4)	2566(3)	6396(3)	36(1)
C(30)	8864(5)	1709(4)	7108(4)	64(1)
C(31)	8364(5)	3594(3)	6381(5)	60(1)
C(32)	7447(4)	59(3)	5175(3)	38(1)
C(33)	6771(8)	-386(5)	4518(6)	106(3)
C(34)	8611(5)	-700(3)	5613(5)	66(2)
C(91)	6452(4)	-123(5)	-752(5)	57(2)
C(92)	5424(6)	745(4)	-982(4)	53(2)
C(93)	4252(4)	856(4)	-382(5)	33(2)
C(94)	4109(4)	99(5)	448(4)	55(2)
C(95)	5137(5)	-769(4)	677(4)	38(2)
C(96)	6309(4)	-880(4)	77(5)	57(3)
C(97)	7238(10)	-225(8)	-1140(9)	69(3)

Tabelle 10.2.1.2 Bindungslängen [pm] für **2**

P(1)-O(1)	146.2(3)	P(1)-O(3)	157.5(3)
P(1)-O(2)	157.8(3)	P(1)-C(22)	181.5(4)
P(2)-O(4)	146.2(2)	P(2)-O(6)	155.7(3)
P(2)-O(5)	157.0(2)	P(2)-C(1)	178.7(4)
O(2)-C(23)	145.6(5)	O(3)-C(26)	147.5(4)
O(5)-C(32)	147.5(4)	O(6)-C(29)	147.4(5)
C(1)-C(2)	151.5(4)	C(2)-C(11)	139.1(4)
C(2)-C(3)	141.2(5)	C(3)-C(4)	136.4(5)

C(4)-C(5)	141.3(5)	C(5)-C(10)	142.0(4)
C(5)-C(6)	142.2(4)	C(6)-C(7)	136.4(5)
C(7)-C(8)	140.2(5)	C(8)-C(9)	137.5(4)
C(9)-C(10)	142.3(5)	C(10)-C(11)	143.7(4)
C(11)-C(12)	150.2(4)	C(12)-C(21)	138.6(5)
C(12)-C(13)	142.8(5)	C(13)-C(14)	141.0(5)
C(13)-C(18)	142.8(5)	C(14)-C(15)	137.3(5)
C(15)-C(16)	139.7(5)	C(16)-C(17)	138.1(6)
C(17)-C(18)	142.5(5)	C(18)-C(19)	140.7(6)
C(19)-C(20)	135.7(5)	C(20)-C(21)	141.9(5)
C(21)-C(22)	149.4(5)	C(23)-C(25)	149.5(5)
C(23)-C(24)	149.8(5)	C(26)-C(28)	148.9(6)
C(26)-C(27)	150.9(6)	C(29)-C(31)	149.3(6)
C(29)-C(30)	149.6(6)	C(32)-C(34)	147.9(6)
C(32)-C(33)	148.4(8)	C(91)-C(97)	92.2(11)
C(91)-C(92)	139.00	C(91)-C(96)	139.00
C(92)-C(93)	139.00	C(92)-C(97)	203.7(12)
C(93)-C(94)	139.00	C(94)-C(95)	139.00
C(95)-C(96)	139.00	C(96)-C(97)	199.5(14)

Tabelle 10.2.1.3 Bindungswinkel [°] für **2**

O(1)-P(1)-O(3)	115.18(14)	O(1)-P(1)-O(2)	113.99(16)
O(3)-P(1)-O(2)	104.41(14)	O(1)-P(1)-C(22)	116.68(16)
O(3)-P(1)-C(22)	101.48(16)	O(2)-P(1)-C(22)	103.37(15)
O(4)-P(2)-O(6)	113.92(16)	O(4)-P(2)-O(5)	114.23(14)
O(6)-P(2)-O(5)	106.48(16)	O(4)-P(2)-C(1)	117.04(15)
O(6)-P(2)-C(1)	103.55(16)	O(5)-P(2)-C(1)	100.04(16)
C(23)-O(2)-P(1)	124.1(2)	C(26)-O(3)-P(1)	118.9(3)
C(32)-O(5)-P(2)	122.3(2)	C(29)-O(6)-P(2)	125.1(2)
C(2)-C(1)-P(2)	115.8(3)	C(11)-C(2)-C(3)	119.1(3)

C(11)-C(2)-C(1)	121.2(3)	C(3)-C(2)-C(1)	119.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	121.8(3)	C(3)-C(4)-C(5)	120.9(3)
C(4)-C(5)-C(10)	118.7(3)	C(4)-C(5)-C(6)	122.0(3)
C(10)-C(5)-C(6)	119.2(3)	C(7)-C(6)-C(5)	120.6(3)
C(6)-C(7)-C(8)	120.6(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.4(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.7(3)	C(5)-C(10)-C(9)	118.4(3)
C(5)-C(10)-C(11)	119.4(3)	C(9)-C(10)-C(11)	122.1(3)
C(2)-C(11)-C(10)	120.0(3)	C(2)-C(11)-C(12)	121.9(3)
C(10)-C(11)-C(12)	118.1(3)	C(21)-C(12)-C(13)	120.1(3)
C(21)-C(12)-C(11)	121.7(3)	C(13)-C(12)-C(11)	118.2(3)
C(14)-C(13)-C(12)	122.7(3)	C(14)-C(13)-C(18)	118.0(3)
C(12)-C(13)-C(18)	119.3(3)	C(15)-C(14)-C(13)	122.1(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.1(4)	C(17)-C(16)-C(15)	120.0(4)
C(16)-C(17)-C(18)	121.0(3)	C(19)-C(18)-C(17)	122.6(3)
C(19)-C(18)-C(13)	118.6(3)	C(17)-C(18)-C(13)	118.8(4)
C(20)-C(19)-C(18)	121.5(3)	C(19)-C(20)-C(21)	121.0(4)
C(12)-C(21)-C(20)	119.5(3)	C(12)-C(21)-C(22)	120.5(3)
C(20)-C(21)-C(22)	120.0(3)	C(21)-C(22)-P(1)	116.4(2)
O(2)-C(23)-C(25)	106.1(3)	O(2)-C(23)-C(24)	109.7(3)
C(25)-C(23)-C(24)	113.0(3)	O(3)-C(26)-C(28)	107.6(4)
O(3)-C(26)-C(27)	107.3(3)	C(28)-C(26)-C(27)	113.2(5)
O(6)-C(29)-C(31)	108.0(3)	O(6)-C(29)-C(30)	108.3(3)
C(31)-C(29)-C(30)	112.9(4)	O(5)-C(32)-C(34)	108.6(3)
O(5)-C(32)-C(33)	107.0(4)	C(34)-C(32)-C(33)	112.4(4)
C(97)-C(91)-C(92)	122.2(10)	C(97)-C(91)-C(96)	117.8(10)
C(92)-C(91)-C(96)	120.0	C(91)-C(92)-C(93)	120.0
C(91)-C(92)-C(97)	22.5(4)	C(93)-C(92)-C(97)	142.5(4)
C(92)-C(93)-C(94)	120.0	C(95)-C(94)-C(93)	120.0
C(94)-C(95)-C(96)	120.0	C(95)-C(96)-C(91)	120.0
C(95)-C(96)-C(97)	144.1(4)	C(91)-C(96)-C(97)	24.1(4)
C(91)-C(97)-C(96)	38.0(7)	C(91)-C(97)-C(92)	35.3(6)
C(96)-C(97)-C(92)	73.3(4)		

10.2.2 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 3

Strukturkennzeichen	okse
Summenformel	C ₂₆ H ₂₈ O ₆ P ₂
Molmasse	498.42
Temperatur	143(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	C2/c
Zelldimensionen	a = 1932.2(2) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 1273.76(14) pm $\beta = 125.890(3)^\circ$ c = 1194.47(14) pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	2.3817(5) nm ³ , 4
Berechnete Dichte	1.390 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.224 mm ⁻¹
F(000)	1048
Kristallgröße	0.34 x 0.14 x 0.10 mm
Gemessener θ Bereich	2.06 bis 28.28°
Indexgrenzen	$-25 \leq h \leq 25$, $-16 \leq k \leq 16$, $-15 \leq l \leq 13$
Anzahl der gemessenen Reflexe	12436
Unabhängige Reflexe	2930 [$R_{\text{Int.}} = 0.0667$]
Vollständigkeit bis $\theta = 28.00^\circ$	99.2 %
Absorptionskorrektur	None
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F^2 (Full-matrix)
Daten / Restraints / Parameter	2930 / 0 / 156
Übereinstimmungsgüte an F^2	1.055
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0525$, $wR_2 = 0.1357$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0767$, $wR_2 = 0.1473$
Größtes Maximum und Minimum	435 und -392 e nm ⁻³

Tabelle 10.2.2.1 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **3**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
P	267.1(4)	3216.6(4)	556.6(6)	25.1(2)
O(1)	797.3(10)	4102.1(13)	1429.3(16)	32.0(4)
O(2)	-508.7(11)	2960.9(13)	616.1(17)	32.3(4)
O(3)	727.6(11)	2122.4(13)	921.6(17)	35.3(4)
C(1)	-154.7(14)	3393.1(16)	-1222(2)	24.1(4)
C(2)	-731.7(13)	2537.9(16)	-2211(2)	22.2(4)
C(3)	-1598.0(14)	2511.5(19)	-2676(2)	28.3(5)
C(4)	-2160.1(14)	1792.5(18)	-3620(2)	31.1(5)
C(5)	-1895.7(14)	1041.7(17)	-4181(2)	27.7(5)
C(6)	-2473.6(16)	328.6(19)	-5227(3)	37.6(6)
C(7)	-2207.6(17)	-375.0(19)	-5774(3)	40.9(6)
C(8)	-1349.2(16)	-402.5(18)	-5279(2)	35.7(6)
C(9)	-772.7(15)	286.4(16)	-4286(2)	26.6(5)
C(10)	-1031.5(13)	1038.4(16)	-3717(2)	23.3(4)
C(11)	-452.4(13)	1803.0(15)	-2725(2)	20.5(4)
C(12)	-1043.7(17)	3802(2)	485(3)	38.4(6)
C(13)	1208.8(19)	1724(2)	2309(3)	42.2(6)

Tabelle 10.2.2.2 Bindungslängen [pm] für **3**

P-O(1)	146.85(17)	P-O(3)	157.15(17)
P-O(2)	157.57(17)	P-C(1)	178.9(2)
O(2)-C(12)	143.2(3)	O(3)-C(13)	143.6(3)
C(1)-C(2)	151.0(3)	C(2)-C(11)	139.0(3)
C(2)-C(3)	142.2(3)	C(3)-C(4)	136.2(3)
C(4)-C(5)	142.3(3)	C(5)-C(6)	141.3(3)
C(5)-C(10)	141.8(3)	C(6)-C(7)	137.4(4)

C(7)-C(8)	139.7(4)	C(8)-C(9)	136.7(3)
C(9)-C(10)	142.4(3)	C(10)-C(11)	143.2(3)
C(11)-C(11)	149.8(4)		

Tabelle 10.2.2.3 Bindungswinkel [°] für **3**

O(1)-P-O(3)	115.99(10)	O(1)-P-O(2)	114.39(9)
O(3)-P-O(2)	101.72(9)	O(1)-P-C(1)	112.90(10)
O(3)-P-C(1)	103.33(9)	O(2)-P-C(1)	107.25(10)
C(12)-O(2)-P	119.01(16)	C(13)-O(3)-P	120.81(16)
C(2)-C(1)-P	116.85(15)	C(11)-C(2)-C(3)	118.99(19)
C(11)-C(2)-C(1)	122.09(18)	C(3)-C(2)-C(1)	118.87(19)
C(4)-C(3)-C(2)	121.6(2)	C(3)-C(4)-C(5)	120.7(2)
C(6)-C(5)-C(10)	118.9(2)	C(6)-C(5)-C(4)	122.2(2)
C(10)-C(5)-C(4)	118.9(2)	C(7)-C(6)-C(5)	121.2(2)
C(6)-C(7)-C(8)	119.8(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.8(2)
C(8)-C(9)-C(10)	120.7(2)	C(5)-C(10)-C(9)	118.6(2)
C(5)-C(10)-C(11)	119.4(2)	C(9)-C(10)-C(11)	121.98(19)
C(2)-C(11)-C(10)	120.40(18)	C(2)-C(11)-C(11)#1	121.00(17)
C(10)-C(11)-C(11)#1	118.60(17)		

Tabelle 10.2.2.4 Wasserstoffbrückenbindungen für **3** [pm] und [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1A)...O(1)#2	99	244	338.0(3)	157.7

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 -x,y,-z-1/2 #2 -x,-y+1,-z

10.2.3 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 10

Strukturkennzeichen	oker
Summenformel	C ₃₇ H ₃₆ Br O ₂ P (mit Methanol/Ethanol)
Molmasse	623.54
Temperatur	143(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
Zelldimensionen	a = 1850.21(14) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 1237.92(10) pm $\beta = 90^\circ$ c = 2710.6(2) pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	6.2083(8) nm ³ , 8
Berechnete Dichte	1.334 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.408 mm ⁻¹
F(000)	2592
Kristallgröße	0.20 x 0.19 x 0.09 mm ³
Gemessener θ Bereich	1.50 to 30.03°.
Indexgrenzen	-26 \leq h \leq 25, -17 \leq k \leq 17, -38 \leq l \leq 37
Anzahl der gemessenen Reflexe	70980
Unabhängige Reflexe	9079 [R(int) = 0.0698]
Vollständigkeit bis $\theta = 28.00^\circ$	99.9 %
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	9079 / 0 / 374
Übereinstimmungsgüte an F ²	0.958
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0807
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0537, wR2 = 0.0859
Größtes Maximum und Minimum	0.760 and -0.434 e.Å ⁻³

Tabelle 10.2.3.1 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope

Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **10**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br	6313(1)	1136(1)	1578(1)	23(1)
P	4845(1)	3914(1)	2267(1)	18(1)
C(1)	4556(1)	5308(1)	2234(1)	20(1)
C(2)	4116(1)	5477(1)	1773(1)	19(1)
C(3)	3352(1)	5550(1)	1810(1)	25(1)
C(4)	2940(1)	5688(2)	1399(1)	30(1)
C(5)	3260(1)	5721(2)	925(1)	29(1)
C(6)	2834(1)	5804(2)	492(1)	49(1)
C(7)	3148(1)	5779(3)	38(1)	59(1)
C(8)	3901(1)	5691(2)	-13(1)	41(1)
C(9)	4331(1)	5628(1)	401(1)	26(1)
C(10)	4025(1)	5637(1)	881(1)	21(1)
C(11)	4453(1)	5529(1)	1318(1)	17(1)
C(12)	5263(1)	5433(1)	1284(1)	17(1)
C(13)	5688(1)	6315(1)	1106(1)	20(1)
C(14)	5381(1)	7334(1)	990(1)	25(1)
C(15)	5804(1)	8166(2)	825(1)	34(1)
C(16)	6554(1)	8018(2)	760(1)	38(1)
C(17)	6866(1)	7052(2)	868(1)	32(1)
C(18)	6451(1)	6180(1)	1053(1)	23(1)
C(19)	6770(1)	5193(1)	1197(1)	24(1)
C(20)	6362(1)	4376(2)	1387(1)	22(1)
C(21)	5603(1)	4490(1)	1435(1)	18(1)
C(22)	5169(1)	3567(1)	1658(1)	20(1)
C(23)	5528(1)	3819(1)	2734(1)	20(1)

C(24)	5387(1)	4315(1)	3188(1)	23(1)
C(25)	5893(1)	4260(2)	3563(1)	26(1)
C(26)	6545(1)	3722(1)	3487(1)	26(1)
C(27)	6688(1)	3244(1)	3037(1)	27(1)
C(28)	6182(1)	3276(1)	2658(1)	24(1)
C(29)	4103(1)	3047(1)	2420(1)	19(1)
C(30)	4032(1)	2042(1)	2193(1)	22(1)
C(31)	3483(1)	1342(1)	2344(1)	25(1)
C(32)	3010(1)	1649(1)	2712(1)	25(1)
C(33)	3070(1)	2658(1)	2932(1)	25(1)
C(34)	3619(1)	3362(1)	2794(1)	24(1)
O(99)	5200(1)	962(2)	662(1)	69(1)
O(98)	3875(1)	1817(2)	930(1)	93(1)
C(98)	5559(2)	1563(3)	289(1)	100(1)
C(99)	6136(2)	946(4)	47(1)	105(1)
C(97)	3684(2)	2746(3)	660(2)	142(2)

Tabelle 10.2.3.2 Bindungslängen [pm] für **10**

P-C(29)	179.25(16)	P-C(23)	179.31(16)
P-C(22)	180.68(15)	P-C(1)	180.94(16)
C(1)-C(2)	150.8(2)	C(2)-C(11)	138.3(2)
C(2)-C(3)	141.9(2)	C(3)-C(4)	136.0(2)
C(4)-C(5)	141.7(2)	C(5)-C(6)	141.7(3)
C(5)-C(10)	142.4(2)	C(6)-C(7)	136.1(3)
C(7)-C(8)	140.5(3)	C(8)-C(9)	137.8(2)
C(9)-C(10)	141.7(2)	C(10)-C(11)	143.3(2)
C(11)-C(12)	150.5(2)	C(12)-C(21)	138.7(2)
C(12)-C(13)	143.0(2)	C(13)-C(14)	141.8(2)

C(13)-C(18)	143.0(2)	C(14)-C(15)	136.9(2)
C(15)-C(16)	141.0(3)	C(16)-C(17)	136.0(3)
C(17)-C(18)	141.6(2)	C(18)-C(19)	141.2(2)
C(19)-C(20)	136.4(2)	C(20)-C(21)	141.8(2)
C(21)-C(22)	152.1(2)	C(23)-C(28)	139.9(2)
C(23)-C(24)	140.1(2)	C(24)-C(25)	138.4(2)
C(25)-C(26)	139.4(3)	C(26)-C(27)	138.1(2)
C(27)-C(28)	139.1(2)	C(29)-C(30)	139.3(2)
C(29)-C(34)	140.6(2)	C(30)-C(31)	139.5(2)
C(31)-C(32)	138.1(2)	C(32)-C(33)	139.0(2)
C(33)-C(34)	139.0(2)	O(99)-C(98)	142.0(3)
O(98)-C(97)	140.8(4)	C(98)-C(99)	146.9(5)

Tabelle 10.2.3.3 Bindungswinkel [°] für **10**

C(29)-P-C(23)	109.67(7)	C(29)-P-C(22)	108.92(7)
C(23)-P-C(22)	113.32(8)	C(29)-P-C(1)	110.84(7)
C(23)-P-C(1)	107.76(7)	C(22)-P-C(1)	106.29(7)
C(2)-C(1)-P	109.39(11)	C(11)-C(2)-C(3)	120.68(15)
C(11)-C(2)-C(1)	120.11(14)	C(3)-C(2)-C(1)	119.19(14)
C(4)-C(3)-C(2)	120.59(16)	C(3)-C(4)-C(5)	120.72(15)
C(6)-C(5)-C(4)	121.31(16)	C(6)-C(5)-C(10)	119.29(17)
C(4)-C(5)-C(10)	119.37(15)	C(7)-C(6)-C(5)	120.54(18)
C(6)-C(7)-C(8)	120.99(18)	C(9)-C(8)-C(7)	119.75(18)
C(8)-C(9)-C(10)	121.07(16)	C(9)-C(10)-C(5)	118.34(15)
C(9)-C(10)-C(11)	122.47(14)	C(5)-C(10)-C(11)	119.15(14)
C(2)-C(11)-C(10)	119.44(14)	C(2)-C(11)-C(12)	120.01(13)
C(10)-C(11)-C(12)	120.52(13)	C(21)-C(12)-C(13)	119.57(14)
C(21)-C(12)-C(11)	119.96(14)	C(13)-C(12)-C(11)	120.46(14)
C(14)-C(13)-C(12)	122.26(14)	C(14)-C(13)-C(18)	118.52(15)

C(12)-C(13)-C(18)	119.19(14)	C(15)-C(14)-C(13)	120.82(16)
C(14)-C(15)-C(16)	120.40(18)	C(17)-C(16)-C(15)	120.33(17)
C(16)-C(17)-C(18)	121.05(17)	C(19)-C(18)-C(17)	122.03(15)
C(19)-C(18)-C(13)	119.13(15)	C(17)-C(18)-C(13)	118.82(16)
C(20)-C(19)-C(18)	120.93(15)	C(19)-C(20)-C(21)	120.70(16)
C(12)-C(21)-C(20)	120.35(15)	C(12)-C(21)-C(22)	120.66(14)
C(20)-C(21)-C(22)	118.99(14)	C(21)-C(22)-P	111.01(11)
C(28)-C(23)-C(24)	120.14(15)	C(28)-C(23)-P	122.45(12)
C(24)-C(23)-P	117.41(12)	C(25)-C(24)-C(23)	119.83(16)
C(24)-C(25)-C(26)	120.04(16)	C(27)-C(26)-C(25)	120.07(16)
C(26)-C(27)-C(28)	120.84(16)	C(27)-C(28)-C(23)	119.07(15)
C(30)-C(29)-C(34)	120.36(15)	C(30)-C(29)-P	120.26(12)
C(34)-C(29)-P	119.27(12)	C(29)-C(30)-C(31)	119.63(15)
C(32)-C(31)-C(30)	120.07(16)	C(31)-C(32)-C(33)	120.46(15)
C(32)-C(33)-C(34)	120.44(15)	C(33)-C(34)-C(29)	119.02(16)
O(99)-C(98)-C(99)	112.7(3)		

Tabelle 10.2.3.4 Wasserstoffbrückenbindungen für **10** [pm] und [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(98)-H(98)...O(99)	84	195	276.7(3)	165.1
O(99)-H(99)...Br	84	240	323.47(16)	170.2
C(22)-H(22A)...Br	99	271	368.69(16)	171.0
C(28)-H(28)...Br	95	306	395.45(17)	158.1
C(1)-H(1A)...Br#1	99	277	374.15(15)	169.0
C(24)-H(24)...Br#1	95	298	392.10(17)	171.8
C(34)-H(34)...Br#1	95	289	383.47(17)	175.4

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 x,y+1,z #2 x-1,y+1,z #3 x+1,y,z #4 x,y-1,z

10.2.4 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 11

Strukturkennzeichen	oktett
Summenformel	C ₃₂ H ₄₂ Br O ₂ P
Molmasse	569.54
Temperatur	143(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	a = 886.73(8) pm $\alpha = 94.205(3)^\circ$ b = 987.04(10) pm $\beta = 104.040(3)^\circ$ c = 1719.22(16) pm $\gamma = 96.059(3)^\circ$
Zellvolumen, Z	1.4440(2) nm ³ , 2
Berechnete Dichte	1.310 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.505 mm ⁻¹
F(000)	600
Gemessener θ Bereich	1.23 bis 28.28°
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	22419
Unabhängige Reflexe	7153 [R _{Int.} = 0.0344]
Vollständigkeit bis $\theta = 28.00^\circ$	99.8 %
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F ² (Full-matrix)
Daten / Restraints / Parameter	7153 / 0 / 331
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.041
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0810
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0834
Größtes Maximum und Minimum	620 und -612 e nm ⁻³

Tabelle 10.2.4.1 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope

Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **11**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
P	6636.3(4)	2706.5(4)	8312.0(2)	14.8(1)
Br	5955.1(2)	-2439.7(2)	8605.9(1)	27.6(1)
C(1)	6030.4(17)	1111.8(14)	7644.1(9)	17.2(3)
C(2)	4333.2(17)	968.1(14)	7174.3(9)	15.9(3)
C(3)	3256.7(19)	-47.0(15)	7361.1(9)	19.3(3)
C(4)	1700.2(19)	-205.9(15)	6966.6(9)	20.3(3)
C(5)	1127.6(17)	671.5(14)	6377.6(9)	17.6(3)
C(6)	-490.6(18)	551.9(16)	5980.7(10)	21.4(3)
C(7)	-1043.5(19)	1413.9(16)	5424.7(10)	23.3(3)
C(8)	2.3(19)	2448.9(16)	5239.9(10)	23.6(3)
C(9)	1574.8(18)	2581.4(15)	5603.8(9)	19.6(3)
C(10)	2191.8(17)	1691.6(14)	6178.8(9)	16.1(3)
C(11)	3834.8(17)	1800.9(14)	6570.7(9)	15.0(3)
C(12)	4976.2(17)	2814.2(14)	6329.1(9)	15.3(3)
C(13)	5172.2(17)	2707.4(14)	5523.4(9)	15.6(3)
C(14)	4370.1(18)	1613.3(15)	4933.1(9)	18.9(3)
C(15)	4543.5(19)	1559.6(16)	4161.2(10)	22.2(3)
C(16)	5530.7(19)	2581.8(16)	3929.3(10)	22.4(3)
C(17)	6355.6(18)	3628.6(15)	4488.1(9)	20.0(3)
C(18)	6206.1(17)	3719.8(14)	5293.7(9)	16.7(3)
C(19)	7038.5(18)	4808.5(15)	5874.4(9)	19.7(3)
C(20)	6857.4(18)	4885.4(15)	6640.8(9)	19.2(3)
C(21)	5843.8(17)	3885.7(14)	6878.8(9)	16.1(3)
C(22)	5691.8(18)	3995.2(14)	7736.0(9)	16.9(3)
C(23)	5868.0(18)	2628.6(15)	9225.1(9)	18.6(3)
C(24)	4075.8(19)	2628.1(18)	8989.5(10)	25.8(3)
C(25)	6581(2)	3908.9(17)	9820.3(10)	23.9(3)
C(26)	6227(2)	1319.5(17)	9627.2(10)	26.7(3)
C(27)	8815.8(18)	3100.4(16)	8518.2(9)	19.9(3)

C(28)	9352.7(19)	2630.7(18)	7764.2(10)	25.5(3)
C(29)	9293(2)	4655.7(17)	8722.0(11)	26.2(3)
C(30)	9651(2)	2339(2)	9212.2(11)	29.0(4)
O(99)	2547.2(18)	5558.2(18)	8039.9(11)	52.0(4)
C(99)	1795(2)	5693(2)	7247.4(9)	53.0(6)
O(98)	-1072(2)	8692(2)	7917.9(9)	76.5(7)
C(98)	175(3)	8595(3)	8582.5(14)	49.6(6)

Tabelle 10.2.4.2 Bindungslängen [pm] für **11**

P-C(22)	181.86(15)	P-C(1)	182.81(15)
P-C(23)	186.00(16)	P-C(27)	187.10(16)
C(1)-C(2)	151.2(2)	C(2)-C(11)	138.82(19)
C(2)-C(3)	141.9(2)	C(3)-C(4)	136.9(2)
C(4)-C(5)	141.6(2)	C(5)-C(6)	142.0(2)
C(5)-C(10)	142.4(2)	C(6)-C(7)	136.3(2)
C(7)-C(8)	141.2(2)	C(8)-C(9)	137.1(2)
C(9)-C(10)	141.9(2)	C(10)-C(11)	143.8(2)
C(11)-C(12)	149.9(2)	C(12)-C(21)	139.0(2)
C(12)-C(13)	143.5(2)	C(13)-C(14)	142.4(2)
C(13)-C(18)	142.7(2)	C(14)-C(15)	137.0(2)
C(15)-C(16)	140.9(2)	C(16)-C(17)	137.1(2)
C(17)-C(18)	142.0(2)	C(18)-C(19)	141.9(2)
C(19)-C(20)	136.3(2)	C(20)-C(21)	141.4(2)
C(21)-C(22)	150.9(2)	C(23)-C(26)	153.6(2)
C(23)-C(25)	154.0(2)	C(23)-C(24)	154.2(2)
C(27)-C(30)	153.6(2)	C(27)-C(29)	154.0(2)
C(27)-C(28)	154.3(2)	O(99)-C(99)	138.7(2)
O(98)-C(98)	140.1(3)	C(22)-P-C(1)	104.85(7)

Tabelle 10.2.4.3 Bindungswinkel [°] für **11**

C(22)-P-C(23)	107.09(7)	C(1)-P-C(23)	111.45(7)
C(22)-P-C(27)	110.09(7)	C(1)-P-C(27)	107.98(7)
C(23)-P-C(27)	114.92(7)	C(2)-C(1)-P	112.81(10)
C(11)-C(2)-C(3)	120.54(13)	C(11)-C(2)-C(1)	121.07(13)
C(3)-C(2)-C(1)	118.40(13)	C(4)-C(3)-C(2)	120.97(14)
C(3)-C(4)-C(5)	120.31(14)	C(4)-C(5)-C(6)	121.16(14)
C(4)-C(5)-C(10)	119.50(14)	C(6)-C(5)-C(10)	119.35(14)
C(7)-C(6)-C(5)	121.06(15)	C(6)-C(7)-C(8)	119.79(15)
C(9)-C(8)-C(7)	120.67(14)	C(8)-C(9)-C(10)	120.98(14)
C(9)-C(10)-C(5)	118.12(13)	C(9)-C(10)-C(11)	122.41(13)
C(5)-C(10)-C(11)	119.46(13)	C(2)-C(11)-C(10)	119.04(13)
C(2)-C(11)-C(12)	121.13(13)	C(10)-C(11)-C(12)	119.83(12)
C(21)-C(12)-C(13)	118.91(13)	C(21)-C(12)-C(11)	120.51(13)
C(13)-C(12)-C(11)	120.58(13)	C(14)-C(13)-C(18)	117.88(13)
C(14)-C(13)-C(12)	122.36(13)	C(18)-C(13)-C(12)	119.76(13)
C(15)-C(14)-C(13)	121.09(14)	C(14)-C(15)-C(16)	120.92(15)
C(17)-C(16)-C(15)	119.54(15)	C(16)-C(17)-C(18)	121.17(14)
C(19)-C(18)-C(17)	121.66(14)	C(19)-C(18)-C(13)	118.98(14)
C(17)-C(18)-C(13)	119.34(14)	C(20)-C(19)-C(18)	120.59(14)
C(19)-C(20)-C(21)	121.09(14)	C(12)-C(21)-C(20)	120.63(14)
C(12)-C(21)-C(22)	119.83(13)	C(20)-C(21)-C(22)	119.53(13)
C(21)-C(22)-P	112.35(10)	C(26)-C(23)-C(25)	110.60(13)
C(26)-C(23)-C(24)	108.26(13)	C(25)-C(23)-C(24)	107.49(13)
C(26)-C(23)-P	110.99(11)	C(25)-C(23)-P	109.65(11)
C(24)-C(23)-P	109.77(11)	C(30)-C(27)-C(29)	110.03(14)
C(30)-C(27)-C(28)	107.38(13)	C(29)-C(27)-C(28)	108.93(13)
C(30)-C(27)-P	111.37(11)	C(29)-C(27)-P	109.41(11)
C(28)-C(27)-P	109.66(10)		

Tabelle 10.2.4.4 Wasserstoffbrückenbindungen für **11** [pm] und [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(99)-H(99)...Br#1	84	248	331.88(16)	176.8
O(98)-H(98)...Br#2	84	251	326.79(17)	151.3
C(22)-H(22A)...O(99)	99	267	345.3(2)	135.8
C(29)-H(29C)...O(99)#3	98	263	342.8(2)	138.6
C(4)-H(4)...O(98)#4	95	260	339.9(4)	141.7
C(22)-H(22B)...Br#1	99	278	368.22(14)	152.1

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 x,y+1,z #2 x-1,y+1,z #3 x+1,y,z #4 x,y-1,z

10.2.5 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 12

Strukturkennzeichen	okult
Summenformel	C ₂₈ H ₃₀ Br P
Molmasse	477.40
Temperatur	143(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	a = 741.12(10) pm α = 86.634(6)° b = 962.04(14) pm β = 84.872(6)° c = 1606.5(2) pm γ = 80.157(6)°
Zellvolumen, Z	1.1229(3) nm ³ , 2
Berechnete Dichte	1.412 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.915 mm ⁻¹
F(000)	496
Kristallgröße	0.41 x 0.10 x 0.08 mm
Gemessener θ Bereich	2.15 bis 30.03°
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22
Anzahl der gemessenen Reflexe	18421
Unabhängige Reflexe	6543 [R _{Int.} = 0.0254]
Vollständigkeit bis θ = 30.00°	99.2 %
Absorptionskorrektur	Multiple scans (SADABS)
Max. und min. Transmission	0.9281 und 0.7960
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F ² (Full-matrix)
Daten / Restraints / Parameter	6543 / 0 / 275
Übereinstimmungsgüte an F ²	0.969
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0283, wR2 = 0.0660
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0693
Größtes Maximum und Minimum	462 und -367 e nm ⁻³

Tabelle 10.2.5.1 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope

Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **12** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br	8187.5(2)	-2325.8(2)	1179.4(1)	24.9(1)
P	7742.2(5)	2346.8(4)	1469.7(2)	14.2(1)
C(1)	7580(2)	3794.4(14)	2156.6(8)	16.2(3)
C(2)	5594(2)	4259.9(14)	2474.5(8)	15.3(3)
C(3)	4607(2)	5503.1(14)	2105.8(9)	18.5(3)
C(4)	2795(2)	5944.6(15)	2346.4(9)	19.6(3)
C(5)	1866(2)	5184.6(14)	2981.4(8)	16.7(3)
C(6)	11(2)	5664.9(16)	3266.7(9)	21.0(3)
C(7)	-857(2)	4936.2(17)	3893.2(10)	23.2(3)
C(8)	76(2)	3667.7(16)	4244.8(9)	21.0(3)
C(9)	1866(2)	3171.4(15)	3977.9(9)	18.0(3)
C(10)	2840(2)	3926.4(14)	3353.1(8)	14.7(3)
C(11)	4739(2)	3466.2(14)	3091.3(8)	14.4(3)
C(12)	5792(2)	2135.6(14)	3460.3(8)	14.0(3)
C(13)	6116(2)	2000.4(14)	4333.3(8)	14.6(3)
C(14)	5482(2)	3107.8(14)	4890.6(9)	16.4(3)
C(15)	5866(2)	2966.9(15)	5713.9(9)	19.2(3)
C(16)	6919(2)	1723.0(16)	6026.0(9)	22.5(3)
C(17)	7556(2)	637.6(15)	5508.9(9)	20.8(3)
C(18)	7148(2)	730.1(14)	4658.1(9)	16.6(3)
C(19)	7763(2)	-402.2(15)	4124.5(9)	19.4(3)
C(20)	7448(2)	-262.1(14)	3298.9(9)	19.4(3)
C(21)	6518(2)	1025.8(14)	2953.8(8)	15.3(3)
C(22)	6353(2)	1138.4(14)	2018.1(8)	16.0(3)
C(23)	6633(2)	2939.5(15)	519.4(9)	17.5(3)

C(24)	6655(3)	1689.7(17)	-41.2(10)	26.3(4)
C(25)	7405(2)	4161.1(15)	34.8(9)	21.0(3)
C(26)	10154(2)	1592.1(16)	1241.9(9)	20.2(3)
C(27)	11334(2)	2764.1(18)	1118.3(10)	26.7(3)
C(28)	10896(2)	479.2(17)	1902.7(11)	27.6(4)

Tabelle 10.2.5.2 Bindungslängen [pm] für **12**

P-C(1)	180.86(14)	P-C(23)	181.47(15)
P-C(22)	182.04(15)	P-C(26)	182.42(16)
C(1)-C(2)	151.5(2)	C(2)-C(11)	138.94(19)
C(2)-C(3)	141.82(19)	C(3)-C(4)	136.5(2)
C(4)-C(5)	141.7(2)	C(5)-C(6)	141.7(2)
C(5)-C(10)	142.70(19)	C(6)-C(7)	136.9(2)
C(8)-C(9)	137.0(2)	C(9)-C(10)	142.1(2)
C(10)-C(11)	143.4(2)	C(11)-C(12)	150.04(18)
C(12)-C(21)	138.52(18)	C(12)-C(13)	143.87(19)
C(13)-C(14)	142.24(19)	C(13)-C(18)	142.38(19)
C(14)-C(15)	137.17(19)	C(15)-C(16)	140.5(2)
C(16)-C(17)	136.6(2)	C(17)-C(18)	142.0(2)
C(18)-C(19)	141.4(2)	C(19)-C(20)	136.2(2)
C(20)-C(21)	141.89(19)	C(21)-C(22)	151.52(19)
C(23)-C(25)	153.5(2)	C(23)-C(24)	154.1(2)
C(26)-C(28)	153.1(2)	C(26)-C(27)	153.4(2)
C(7)-C(8)	141.0(2)		

Tabelle 10.2.5.3 Bindungswinkel [°] für **12**

C(1)-P-C(23)	110.55(7)	C(1)-P-C(22)	105.12(6)
C(23)-P-C(22)	105.61(7)	C(1)-P-C(26)	109.21(7)
C(23)-P-C(26)	111.49(7)	C(22)-P-C(26)	114.64(7)
C(2)-C(1)-P	109.70(10)	C(11)-C(2)-C(3)	120.70(13)
C(11)-C(2)-C(1)	121.00(12)	C(3)-C(2)-C(1)	118.27(13)
C(4)-C(3)-C(2)	120.81(13)	C(3)-C(4)-C(5)	120.73(13)
C(6)-C(5)-C(4)	121.46(13)	C(6)-C(5)-C(10)	119.53(13)
C(4)-C(5)-C(10)	119.00(13)	C(7)-C(6)-C(5)	120.83(14)
C(6)-C(7)-C(8)	120.00(14)	C(9)-C(8)-C(7)	120.49(14)
C(8)-C(9)-C(10)	121.23(13)	C(9)-C(10)-C(5)	117.83(13)
C(9)-C(10)-C(11)	122.37(12)	C(5)-C(10)-C(11)	119.80(13)
C(2)-C(11)-C(10)	118.95(12)	C(2)-C(11)-C(12)	119.98(13)
C(10)-C(11)-C(12)	121.06(12)	C(21)-C(12)-C(13)	118.81(12)
C(21)-C(12)-C(11)	120.02(12)	C(13)-C(12)-C(11)	121.14(12)
C(14)-C(13)-C(18)	117.95(12)	C(14)-C(13)-C(12)	122.50(12)
C(15)-C(14)-C(13)	121.23(13)	C(14)-C(15)-C(16)	120.55(13)
C(17)-C(16)-C(15)	119.89(14)	C(16)-C(17)-C(18)	121.21(13)
C(19)-C(18)-C(17)	121.54(13)	C(19)-C(18)-C(13)	119.31(13)
C(17)-C(18)-C(13)	119.14(13)	C(20)-C(19)-C(18)	120.57(13)
C(19)-C(20)-C(21)	120.82(13)	C(12)-C(21)-C(20)	120.71(13)
C(12)-C(21)-C(22)	121.60(12)	C(18)-C(13)-C(12)	119.54(12)
C(20)-C(21)-C(22)	117.69(12)	C(21)-C(22)-P	113.10(10)
C(25)-C(23)-C(24)	111.61(12)	C(25)-C(23)-P	113.85(11)
C(24)-C(23)-P	110.69(10)	C(28)-C(26)-C(27)	110.83(13)
C(28)-C(26)-P	113.32(11)	C(27)-C(26)-P	110.42(11)

Tabelle 10.2.5.4 Wasserstoffbrückenbindungen für **12** [pm] und [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(22)-H(22B)...Br	99	268	366.35(14)	173.0
C(3)-H(3)...Br#1	95	295	380.04(16)	149.2
C(25)-H(25A)...Br#2	98	291	385.81(16)	162.5

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 x,y+1,z #2 -x+2,-y,-z

10.2.6 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 13

Strukturkennzeichen	oklock
Summenformel	C31.53 H35.47 Br N0.53 O0.47 P
Molmasse	540.24
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P2(1)/c
Zelldimensionen	$a = 773.26(6) \text{ pm}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 2226.64(16) \text{ pm}$ $\beta = 98.193(3)^\circ$ $c = 1588.18(12) \text{ pm}$ $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	$2.7066(4) \text{ nm}^3, 4$
Berechnete Dichte	1.326 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	1.599 mm^{-1}
F(000)	1128
Kristallgröße	$0.5 \times 0.1 \times 0.1 \text{ mm}$
Gemessener θ Bereich	1.83 bis 28.28°
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10, -29 \leq k \leq 29, -21 \leq l \leq 21$
Anzahl der gemessenen Reflexe	50047
Unabhängige Reflexe	6710 [$R_{\text{Int.}} = 0.0389$]
Vollständigkeit bis $\theta = 28.00^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Multiple scans (SADABS)
Max. und min. Transmission	0.8945 und 0.7257
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F^2 (Full-matrix)
Daten / Restraints / Parameter	6710 / 448 / 336
Übereinstimmungsgüte an F^2	1.026
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0359, wR2 = 0.1040$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0529, wR2 = 0.1113$
Größtes Maximum und Minimum	986 und -324 e nm^{-3}

Tabelle 10.2.6.1 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope

Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **13**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
P	3552.6(7)	2076.9(2)	3308.5(3)	20.2(1)
Br	4552.3(3)	1698.6(1)	5889.0(1)	31.1(1)
C(1)	3358(3)	1975.6(9)	2174.3(13)	21.0(4)
C(2)	1474(3)	1854.8(9)	1807.1(12)	19.8(4)
C(3)	485(3)	2316.9(9)	1347.8(13)	23.6(4)
C(4)	-1209(3)	2220.4(9)	1000.0(13)	25.1(4)
C(5)	-2026(3)	1660.3(9)	1103.1(13)	20.7(4)
C(6)	-3773(3)	1544.7(10)	733.4(13)	25.2(4)
C(7)	-4551(3)	1006.8(10)	845.0(14)	26.8(5)
C(8)	-3642(3)	562.3(10)	1360.6(14)	26.3(4)
C(9)	-1949(3)	653.8(9)	1725.9(13)	22.9(4)
C(10)	-1070(3)	1200.9(8)	1592.2(12)	19.0(4)
C(11)	719(3)	1303.4(8)	1929.3(12)	18.7(4)
C(12)	1774(3)	823.5(8)	2432.7(12)	18.2(4)
C(13)	2152(3)	272.4(8)	2033.4(12)	18.1(4)
C(14)	1736(3)	174.1(9)	1147.3(13)	19.5(4)
C(15)	2196(3)	-347.5(9)	778.7(13)	23.6(4)
C(16)	3041(3)	-810.9(9)	1288.1(14)	27.7(5)
C(17)	3446(3)	-737.3(9)	2146.2(15)	27.0(5)
C(18)	3062(3)	-189.4(9)	2540.0(13)	22.1(4)
C(19)	3627(3)	-82.8(10)	3415.0(14)	27.9(5)
C(20)	3344(3)	459.5(9)	3771.6(13)	27.0(5)
C(21)	2414(3)	917.6(9)	3281.3(13)	21.2(4)
C(22)	2167(3)	1516.4(9)	3698.8(13)	22.5(4)
C(23)	2793(3)	2806.4(9)	3553.6(13)	21.5(4)

C(24)	2089(3)	2897.0(9)	4305.2(14)	25.7(4)
C(25)	1490(3)	3462.6(10)	4492.9(15)	29.8(5)
C(26)	1608(3)	3932.9(10)	3943.4(15)	28.9(5)
C(27)	2306(3)	3848.4(10)	3199.1(15)	32.2(5)
C(28)	2889(3)	3282.1(9)	2996.1(15)	27.7(5)
C(29)	5798(3)	1960.6(10)	3757.2(15)	28.5(5)
C(30)	7072(3)	2373.3(12)	3377.7(18)	40.0(6)
C(98)	-1465(8)	3715(3)	297(5)	66(2)
C(99)	-140(11)	4083(4)	893(6)	111(4)
N(99)	1347(10)	4269(3)	1119(5)	92(2)
C(99')	-835(11)	4154(4)	-11(7)	86(3)
O(99')	-1446(9)	4303(4)	-842(6)	133(4)

Tabelle 10.2.6.2 Bindungslängen [pm] für **13**

P-C(23)	178.9(2)	P-C(29)	179.9(2)
P-C(1)	180.0(2)	P-C(22)	181.1(2)
C(1)-C(2)	151.4(3)	C(2)-C(11)	138.5(3)
C(2)-C(3)	142.0(3)	C(3)-C(4)	136.4(3)
C(4)-C(5)	141.8(3)	C(5)-C(6)	141.8(3)
C(5)-C(10)	142.6(3)	C(6)-C(7)	136.3(3)
C(7)-C(8)	140.7(3)	C(8)-C(9)	137.0(3)
C(9)-C(10)	142.6(3)	C(10)-C(11)	142.9(3)
C(11)-C(12)	150.3(3)	C(12)-C(21)	138.4(3)
C(12)-C(13)	143.1(3)	C(13)-C(14)	141.5(3)
C(13)-C(18)	142.8(3)	C(14)-C(15)	137.0(3)
C(15)-C(16)	141.3(3)	C(16)-C(17)	136.4(3)
C(17)-C(18)	142.2(3)	C(18)-C(19)	141.6(3)
C(19)-C(20)	136.5(3)	C(20)-C(21)	141.6(3)
C(21)-C(22)	151.3(3)	C(23)-C(28)	138.9(3)
C(23)-C(24)	139.5(3)	C(24)-C(25)	138.9(3)

C(25)-C(26)	137.4(3)	C(26)-C(27)	138.1(3)
C(27)-C(28)	139.2(3)	C(29)-C(30)	153.2(3)
C(98)-C(99)	153.0(8)	C(99)-N(99)	122.6(7)
C(99')-O(99')	137.8(8)		

Tabelle 10.2.6.3 Bindungswinkel [°] für **13**

C(23)-P-C(29)	111.90(10)	C(23)-P-C(1)	110.38(10)
C(29)-P-C(1)	108.46(10)	C(23)-P-C(22)	108.82(10)
C(29)-P-C(22)	110.48(11)	C(1)-P-C(22)	106.67(9)
C(2)-C(1)-P	110.27(14)	C(11)-C(2)-C(3)	120.48(19)
C(11)-C(2)-C(1)	120.35(18)	C(3)-C(2)-C(1)	119.16(17)
C(4)-C(3)-C(2)	120.64(19)	C(3)-C(4)-C(5)	120.64(19)
C(6)-C(5)-C(4)	121.72(19)	C(6)-C(5)-C(10)	119.00(18)
C(4)-C(5)-C(10)	119.28(19)	C(7)-C(6)-C(5)	121.2(2)
C(6)-C(7)-C(8)	120.0(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.7(2)
C(8)-C(9)-C(10)	120.76(19)	C(9)-C(10)-C(5)	118.23(18)
C(9)-C(10)-C(11)	122.52(18)	C(5)-C(10)-C(11)	119.26(17)
C(2)-C(11)-C(10)	119.62(18)	C(2)-C(11)-C(12)	119.80(18)
C(10)-C(11)-C(12)	120.57(17)	C(21)-C(12)-C(13)	119.62(18)
C(21)-C(12)-C(11)	120.12(17)	C(13)-C(12)-C(11)	120.25(17)
C(14)-C(13)-C(18)	118.23(17)	C(14)-C(13)-C(12)	122.79(18)
C(18)-C(13)-C(12)	118.92(18)	C(15)-C(14)-C(13)	121.33(19)
C(14)-C(15)-C(16)	120.10(19)	C(17)-C(16)-C(15)	120.39(19)
C(16)-C(17)-C(18)	120.7(2)	C(19)-C(18)-C(13)	119.38(18)
C(17)-C(18)-C(13)	119.16(19)	C(20)-C(19)-C(18)	120.68(19)
C(19)-C(20)-C(21)	120.5(2)	C(12)-C(21)-C(20)	120.64(18)
C(12)-C(21)-C(22)	120.68(18)	C(20)-C(21)-C(22)	118.67(18)
C(21)-C(22)-P	109.85(14)	C(28)-C(23)-C(24)	119.86(19)
C(28)-C(23)-P	120.30(16)	C(24)-C(23)-P	119.85(16)
C(25)-C(24)-C(23)	119.8(2)	C(26)-C(25)-C(24)	120.0(2)

C(25)-C(26)-C(27)	120.6(2)	C(26)-C(27)-C(28)	120.0(2)
C(23)-C(28)-C(27)	119.6(2)	C(30)-C(29)-P	113.34(17)
N(99)-C(99)-C(98)	151.5(10)	C(19)-C(18)-C(17)	121.40(19)

Tabelle 10.2.6.4 Wasserstoffbrückenbindungen für **13** [pm] und [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1A)...Br#1	99	280	377.8(2)	169.3
C(22)-H(22A)...Br	99	281	372.0(2)	153.6
C(28)-H(28)...Br#1	95	282	375.3(2)	167.8
C(29)-H(29A)...Br	99	285	369.6(2)	143.5

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 x,-y+1/2,z-1/2

10.2.7 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 15

Strukturkennzeichen	oktober	
Summenformel	C ₃₁ H ₂₈ Br P	
Molmasse	511.41	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Zelldimensionen	a = 780.11(8) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 2253.3(2) pm	$\beta = 99.599(3)^\circ$
	c = 1592.23(16) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	2.7597(5) nm ³ , 4	
Berechnete Dichte	1.231 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	1.563 mm ⁻¹	
F(000)	1056	
Kristallgröße	0.46 x 0.15 x 0.11 mm	
Gemessener θ Bereich	1.58 bis 26.39°	
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 9, -28 \leq k \leq 28, -19 \leq l \leq 19$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	32102	
Unabhängige Reflexe	5650 [$R_{\text{Int.}} = 0.0422$]	
Vollständigkeit bis $\theta = 26.00^\circ$	99.9 %	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max. und min. Transmission	0.8946 und 0.6692	
Strukturverfeinerung	Full-matrix Least-Squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	5650 / 0 / 300	
Goodness-of-Fit an F^2	1.048	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0319, wR_2 = 0.0809$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0410, wR_2 = 0.0831$	
Größtes Maximum und Minimum	926 and -455 e nm ⁻³	

Tabelle 10.2.7.1 Atomkoordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope

Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **15** U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Br	-488(1)	8312(1)	929(1)	31(1)
P	8618(1)	7081(1)	3330(1)	21(1)
C(1)	8384(3)	6984(1)	2190(1)	22(1)
C(2)	6493(3)	6869(1)	1821(1)	22(1)
C(3)	5487(3)	7329(1)	1385(1)	25(1)
C(4)	3787(3)	7238(1)	1046(1)	27(1)
C(5)	2985(3)	6683(1)	1127(1)	23(1)
C(6)	1227(3)	6579(1)	770(1)	28(1)
C(7)	465(3)	6043(1)	864(1)	30(1)
C(8)	1402(3)	5592(1)	1346(1)	27(1)
C(9)	3105(3)	5675(1)	1700(1)	24(1)
C(10)	3969(3)	6217(1)	1591(1)	21(1)
C(11)	5758(3)	6319(1)	1926(1)	19(1)
C(12)	6823(2)	5840(1)	2420(1)	19(1)
C(13)	7173(2)	5300(1)	2012(1)	19(1)
C(14)	6751(2)	5220(1)	1114(1)	20(1)
C(15)	7214(3)	4713(1)	734(1)	25(1)
C(16)	8064(3)	4251(1)	1232(1)	30(1)
C(17)	8456(3)	4304(1)	2096(1)	29(1)
C(18)	8056(3)	4831(1)	2504(1)	23(1)
C(19)	8575(3)	4914(1)	3394(1)	29(1)
C(20)	8310(3)	5443(1)	3762(1)	27(1)
C(21)	7459(3)	5916(1)	3279(1)	23(1)
C(22)	7298(3)	6509(1)	3706(1)	23(1)
C(23)	10912(3)	7035(1)	3802(1)	29(1)
C(24)	11930(3)	7531(1)	3467(2)	53(1)
C(25)	11711(3)	6436(1)	3669(2)	59(1)
C(26)	7762(3)	7789(1)	3568(1)	23(1)

C(27)	7851(3)	8268(1)	3028(1)	28(1)
C(28)	7215(3)	8814(1)	3218(1)	32(1)
C(29)	6477(3)	8885(1)	3947(1)	30(1)
C(30)	6383(3)	8409(1)	4488(1)	30(1)
C(31)	7028(3)	7860(1)	4308(1)	25(1)

Tabelle 10.2.7.2 Bindungslängen [pm] für **15**

P-C(26)	179.5(2)	P-C(1)	180.62(19)
P-C(22)	181.25(19)	P-C(23)	182.5(2)
C(1)-C(2)	151.6(3)	C(2)-C(11)	138.8(3)
C(2)-C(3)	141.0(3)	C(3)-C(4)	136.1(3)
C(4)-C(5)	141.3(3)	C(5)-C(6)	141.4(3)
C(5)-C(10)	143.1(3)	C(6)-C(7)	136.5(3)
C(7)-C(8)	140.4(3)	C(8)-C(9)	136.6(3)
C(9)-C(10)	142.1(3)	C(10)-C(11)	142.6(3)
C(11)-C(12)	150.2(3)	C(12)-C(21)	138.6(3)
C(12)-C(13)	142.6(3)	C(13)-C(14)	142.3(3)
C(13)-C(18)	142.4(3)	C(14)-C(15)	137.1(3)
C(15)-C(16)	140.6(3)	C(16)-C(17)	136.3(3)
C(17)-C(18)	141.4(3)	C(18)-C(19)	142.1(3)
C(19)-C(20)	136.0(3)	C(20)-C(21)	141.2(3)
C(21)-C(22)	151.4(3)	C(23)-C(25)	151.5(3)
C(23)-C(24)	152.0(3)	C(26)-C(27)	138.9(3)
C(26)-C(31)	140.2(3)	C(27)-C(28)	137.9(3)
C(28)-C(29)	138.8(3)	C(29)-C(30)	138.5(3)
C(30)-C(31)	138.3(3)		

Tabelle 10.2.7.3 Bindungswinkel [°] für **15**

C(26)-P-C(1)	109.92(9)	C(26)-P-C(22)	108.08(9)
C(1)-P-C(22)	106.17(9)	C(26)-P-C(23)	109.70(9)
C(1)-P-C(23)	109.58(9)	C(22)-P-C(23)	113.30(10)
C(2)-C(1)-P	109.77(13)	C(11)-C(2)-C(3)	120.53(19)
C(11)-C(2)-C(1)	120.08(18)	C(3)-C(2)-C(1)	119.39(17)
C(4)-C(3)-C(2)	120.69(19)	C(3)-C(4)-C(5)	120.87(18)
C(4)-C(5)-C(6)	121.66(18)	C(4)-C(5)-C(10)	119.23(18)
C(6)-C(5)-C(10)	119.11(18)	C(7)-C(6)-C(5)	120.9(2)
C(6)-C(7)-C(8)	120.3(2)	C(9)-C(8)-C(7)	120.5(2)
C(8)-C(9)-C(10)	121.10(19)	C(9)-C(10)-C(11)	123.15(18)
C(9)-C(10)-C(5)	117.99(18)	C(11)-C(10)-C(5)	118.86(17)
C(2)-C(11)-C(10)	119.76(17)	C(2)-C(11)-C(12)	120.05(17)
C(10)-C(11)-C(12)	120.14(16)	C(21)-C(12)-C(13)	119.39(17)
C(21)-C(12)-C(11)	120.29(16)	C(13)-C(12)-C(11)	120.32(16)
C(14)-C(13)-C(18)	117.92(17)	C(14)-C(13)-C(12)	122.39(17)
C(18)-C(13)-C(12)	119.61(17)	C(15)-C(14)-C(13)	121.01(18)
C(14)-C(15)-C(16)	120.21(18)	C(17)-C(16)-C(15)	120.60(19)
C(16)-C(17)-C(18)	120.52(19)	C(17)-C(18)-C(19)	121.41(18)
C(17)-C(18)-C(13)	119.67(18)	C(19)-C(18)-C(13)	118.89(17)
C(20)-C(19)-C(18)	120.43(19)	C(19)-C(20)-C(21)	121.21(18)
C(12)-C(21)-C(20)	120.20(18)	C(12)-C(21)-C(22)	120.62(17)
C(20)-C(21)-C(22)	119.16(17)	C(21)-C(22)-P	112.63(13)
C(25)-C(23)-C(24)	110.8(2)	C(25)-C(23)-P	113.00(16)
C(24)-C(23)-P	110.33(16)	C(27)-C(26)-C(31)	120.09(18)
C(27)-C(26)-P	120.09(15)	C(31)-C(26)-P	119.81(15)
C(28)-C(27)-C(26)	120.02(19)	C(27)-C(28)-C(29)	120.0(2)
C(30)-C(29)-C(28)	120.19(19)	C(31)-C(30)-C(29)	120.36(19)
C(30)-C(31)-C(26)	119.30(19)		

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

Tabelle 10.2.7.4 Wasserstoffbrückenbindungen für **15** [pm] und [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(1)-H(1A)...Br#1	99	281	378.94(19)	169.7
C(22)-H(22A)...Br#2	99	276	369.2(2)	157.2
C(23)-H(23)...Br#2	100	297	380.8(2)	142.5
C(27)-H(27)...Br#1	95	285	378.2(2)	167.8

Symmetrietransformationen für die _92_e4äquivalenten Atome:

#1 x+1,y,z #2 x+1,-y+3/2,z+1/2

10.2.8 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 18

Strukturkennzeichen	oktopus	
Summenformel	C42 H44 P2	
Molmasse	610.71	
Temperatur	143(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 1054.14(10) pm	$\alpha = 67.914(3)^\circ$
	b = 1288.76(12) pm	$\beta = 81.959(3)^\circ$
	c = 1353.71(12) pm	$\gamma = 85.776(3)^\circ$
Zellvolumen, Z	1.6869(3) nm ³ , 2	
Berechnete Dichte	1.202 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.158 mm ⁻¹	
F(000)	652	
Kristallgröße	0.24 x 0.16 x 0.12 mm	
Gemessener θ Bereich	1.64 bis 28.28°	
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 14, -17 \leq k \leq 17, -18 \leq l \leq 18$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	22203	
Unabhängige Reflexe	8323 [$R_{\text{Int.}} = 0.0462$]	
Vollständigkeit bis $\theta = 28.00^\circ$	99.5 %	
Absorptionskorrektur	None	
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F^2 (Full-matrix)	
Daten / Restraints / Parameter	8323 / 0 / 403	
Übereinstimmungsgüte an F^2	0.962	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0448, wR2 = 0.1048$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0793, wR2 = 0.1180$	
Größtes Maximum und Minimum	611 und -352 e nm ⁻³	

Tabelle 10.2.8.1 Atom Koordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **18**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	8700.7(4)	2167.0(4)	1327.3(4)	20.3(1)
P(2)	7914.0(5)	3002.9(4)	4818.7(4)	23.6(1)
C(1)	7608.2(17)	2785.2(13)	2174.6(14)	20.9(4)
C(2)	7602.3(16)	4053.2(13)	1871.2(13)	17.3(3)
C(3)	8634.5(16)	4698.7(14)	1188.5(14)	20.5(4)
C(4)	8628.0(17)	5837.7(14)	871.2(14)	21.3(4)
C(5)	7584.0(17)	6411.5(14)	1227.0(13)	20.3(4)
C(6)	7531.7(19)	7601.2(15)	879.7(16)	28.2(4)
C(7)	6524(2)	8133.7(16)	1246.5(17)	34.4(5)
C(8)	5518(2)	7513.7(16)	1978.7(17)	33.2(5)
C(9)	5529.6(18)	6374.6(15)	2312.7(14)	24.5(4)
C(10)	6561.8(16)	5785.5(13)	1953.3(13)	18.9(4)
C(11)	6591.8(16)	4585.0(13)	2278.9(12)	16.5(3)
C(12)	5496.9(16)	3946.7(13)	3049.1(13)	17.6(3)
C(13)	4445.0(16)	3672.7(13)	2629.7(13)	18.4(4)
C(14)	4421.0(17)	3975.4(14)	1510.2(14)	21.4(4)
C(15)	3407.5(18)	3708.7(15)	1127.1(15)	26.2(4)
C(16)	2352.7(18)	3146.9(15)	1831.6(16)	27.7(4)
C(17)	2341.3(17)	2847.7(15)	2908.2(15)	27.0(4)
C(18)	3383.6(17)	3096.0(14)	3336.8(14)	21.9(4)
C(19)	3390.9(18)	2798.4(15)	4457.2(15)	27.5(4)
C(20)	4389.5(18)	3081.1(15)	4840.5(14)	26.9(4)
C(21)	5453.4(16)	3665.6(14)	4146.5(13)	20.1(4)
C(22)	6488.1(17)	3975.6(15)	4642.7(14)	22.9(4)
C(23)	8832.5(18)	677.7(14)	2318.0(15)	25.9(4)
C(24)	9520(2)	-47.2(16)	1725.3(17)	37.8(5)
C(25)	7582(2)	118.3(16)	2951.7(17)	36.3(5)
C(26)	9714(2)	737.8(16)	3108.9(16)	35.3(5)
C(27)	7717.4(18)	2242.9(15)	235.6(15)	27.3(4)

C(28)	8534(2)	1811(2)	-566.4(18)	48.2(6)
C(29)	6433(2)	1657.1(18)	598.7(19)	44.0(6)
C(30)	7459(2)	3494.4(15)	-367.3(15)	30.5(4)
C(41)	7228.5(18)	1696.8(15)	5817.6(15)	26.5(4)
C(42)	6614(2)	1015.0(17)	5445.6(19)	40.5(5)
C(43)	6125(2)	1.2(19)	6127(2)	50.6(6)
C(44)	6250(2)	-369.3(18)	7197(2)	49.0(6)
C(45)	6848(2)	267.2(18)	7614.1(19)	41.8(5)
C(46)	7338.4(19)	1309.1(17)	6906.0(16)	33.0(5)
C(51)	8805.7(17)	3470.2(15)	5635.2(14)	23.5(4)
C(52)	9987.9(18)	2933.6(16)	5869.1(16)	31.4(4)
C(53)	10767(2)	3260.5(17)	6458.2(16)	34.5(5)
C(55)	9208(2)	4655.0(17)	6569.0(16)	35.4(5)
C(54)	10378(2)	4118.3(17)	6788.9(15)	33.8(5)
C(56)	8428.8(19)	4332.7(16)	6001.2(16)	31.0(4)

Tabelle 10.2.8.2 Bindungslängen [pm] für **18**

P(1)-C(1)	185.99(18)	P(1)-C(27)	189.02(17)
P(1)-C(23)	189.19(18)	P(2)-C(51)	182.83(17)
P(2)-C(41)	183.80(19)	P(2)-C(22)	186.69(18)
C(1)-C(2)	152.8(2)	C(2)-C(11)	138.6(2)
C(2)-C(3)	141.6(2)	C(3)-C(4)	136.5(2)
C(4)-C(5)	141.1(2)	C(5)-C(10)	141.9(2)
C(5)-C(6)	142.4(2)	C(6)-C(7)	135.9(3)
C(7)-C(8)	140.8(3)	C(8)-C(9)	136.4(2)
C(9)-C(10)	141.6(2)	C(10)-C(11)	144.0(2)
C(11)-C(12)	150.1(2)	C(12)-C(21)	138.5(2)
C(12)-C(13)	143.6(2)	C(13)-C(18)	141.7(2)
C(13)-C(14)	141.9(2)	C(14)-C(15)	136.8(2)
C(15)-C(16)	140.5(3)	C(16)-C(17)	135.9(3)
C(17)-C(18)	142.0(2)		

C(18)-C(19)	141.9(2)	C(19)-C(20)	136.4(2)
C(20)-C(21)	141.6(3)	C(21)-C(22)	150.7(2)
C(23)-C(24)	153.0(3)	C(23)-C(25)	153.4(3)
C(23)-C(26)	153.8(2)	C(27)-C(29)	152.6(3)
C(27)-C(30)	153.3(3)	C(27)-C(28)	153.4(3)
C(41)-C(46)	138.5(3)	C(41)-C(42)	139.8(3)
C(42)-C(43)	137.2(3)	C(43)-C(44)	136.7(3)
C(44)-C(45)	138.3(3)	C(45)-C(46)	140.9(3)
C(51)-C(56)	139.0(2)	C(51)-C(52)	139.7(3)
C(52)-C(53)	140.5(3)	C(53)-C(54)	135.8(3)
C(55)-C(56)	138.1(2)	C(55)-C(54)	138.2(3)

Tabelle 10.2.8.3 Bindungswinkel [°] für **18**

C(1)-P(1)-C(27)	103.51(8)	C(1)-P(1)-C(23)	99.81(8)
C(27)-P(1)-C(23)	110.86(8)	C(51)-P(2)-C(41)	101.57(8)
C(51)-P(2)-C(22)	101.80(8)	C(41)-P(2)-C(22)	101.75(8)
C(2)-C(1)-P(1)	118.28(12)	C(11)-C(2)-C(3)	119.06(15)
C(11)-C(2)-C(1)	120.21(15)	C(3)-C(2)-C(1)	120.72(15)
C(4)-C(3)-C(2)	121.81(16)	C(3)-C(4)-C(5)	120.55(17)
C(4)-C(5)-C(10)	119.07(15)	C(4)-C(5)-C(6)	121.74(17)
C(10)-C(5)-C(6)	119.19(17)	C(7)-C(6)-C(5)	120.62(19)
C(6)-C(7)-C(8)	120.30(17)	C(9)-C(8)-C(7)	120.46(19)
C(8)-C(9)-C(10)	121.10(18)	C(9)-C(10)-C(5)	118.30(15)
C(9)-C(10)-C(11)	122.35(16)	C(5)-C(10)-C(11)	119.33(15)
C(2)-C(11)-C(10)	120.02(15)	C(2)-C(11)-C(12)	121.94(14)
C(10)-C(11)-C(12)	118.04(15)	C(21)-C(12)-C(13)	119.54(16)
C(21)-C(12)-C(11)	121.46(14)	C(13)-C(12)-C(11)	118.93(14)
C(18)-C(13)-C(14)	118.03(15)	C(18)-C(13)-C(12)	120.14(15)
C(14)-C(13)-C(12)	121.83(16)	C(15)-C(14)-C(13)	120.89(17)

C(14)-C(15)-C(16)	120.78(17)	C(17)-C(16)-C(15)	119.91(16)
C(16)-C(17)-C(18)	120.93(18)	C(13)-C(18)-C(19)	118.56(15)
C(13)-C(18)-C(17)	119.44(16)	C(19)-C(18)-C(17)	121.99(17)
C(20)-C(19)-C(18)	120.50(17)	C(19)-C(20)-C(21)	121.77(16)
C(12)-C(21)-C(20)	119.45(15)	C(12)-C(21)-C(22)	122.66(16)
C(20)-C(21)-C(22)	117.87(15)	C(21)-C(22)-P(2)	113.88(12)
C(24)-C(23)-C(25)	109.06(16)	C(24)-C(23)-C(26)	107.65(15)
C(25)-C(23)-C(26)	109.04(16)	C(24)-C(23)-P(1)	108.82(13)
C(25)-C(23)-P(1)	116.99(13)	C(26)-C(23)-P(1)	104.88(12)
C(29)-C(27)-C(30)	108.20(16)	C(29)-C(27)-C(28)	110.02(17)
C(30)-C(27)-C(28)	106.75(17)	C(29)-C(27)-P(1)	116.72(14)
C(30)-C(27)-P(1)	105.39(11)	C(28)-C(27)-P(1)	109.23(13)
C(46)-C(41)-C(42)	117.55(19)	C(46)-C(41)-P(2)	124.67(15)
C(42)-C(41)-P(2)	117.68(15)	C(43)-C(42)-C(41)	121.7(2)
C(44)-C(43)-C(42)	119.8(2)	C(43)-C(44)-C(45)	121.2(2)
C(44)-C(45)-C(46)	118.4(2)	C(41)-C(46)-C(45)	121.4(2)
C(56)-C(51)-C(52)	118.03(16)	C(56)-C(51)-P(2)	125.63(13)
C(52)-C(51)-P(2)	116.29(14)	C(51)-C(52)-C(53)	120.63(18)
C(54)-C(53)-C(52)	119.78(18)	C(56)-C(55)-C(54)	120.35(18)
C(53)-C(54)-C(55)	120.34(17)	C(55)-C(56)-C(51)	120.84(17)

10.2.9 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 21

Strukturkennzeichen	oktant
Summenformel	C32 H42 N2 O2 P2
Molmasse	548.62
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P2(1)/n
Zelldimensionen	a = 1346.34(12) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 1222.42(10) pm $\beta = 104.868(3)^\circ$ c = 1881.10(16) pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	2.9922(4) nm ³ , 4
Berechnete Dichte	1.218 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.176 mm ⁻¹
F(000)	1176
Kristallgröße	0.32 x 0.28 x 0.15 mm
Gemessener θ Bereich	1.67 bis 28.53°
Indexgrenzen	-17 $\leq h \leq 18$, -16 $\leq k \leq 16$, -25 $\leq l \leq 25$
Anzahl der gemessenen Reflexe	41923
Unabhängige Reflexe	7587 [R _{Int.} = 0.0381]
Vollständigkeit bis $\theta = 28.50^\circ$	99.7 %
Absorptionskorrektur	None
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F ² (Full-matrix)
Daten / Restraints / Parameter	7587 / 0 / 349
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.043
Endgültige R-Werte [I > 2 σ (I)]	R1 = 0.0495, wR2 = 0.1434
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0690, wR2 = 0.1551
Größtes Maximum und Minimum	743 und -382 e nm ⁻³

Tabelle 10.2.9.1 Atom Koordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **21**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	7843.3(4)	-764.1(4)	4653.0(3)	30.4(1)
P(2)	8618.5(4)	4283.6(4)	6150.7(3)	33.0(1)
N(1)	8306.7(13)	-809.5(13)	3906.7(9)	34.3(4)
N(2)	8239.9(13)	5506.1(13)	5774.6(9)	34.4(4)
O(1)	6659.3(10)	-305.8(11)	4353.9(7)	35.2(3)
O(2)	9882.1(11)	4412.6(13)	6478.0(10)	50.0(4)
C(1)	8352.0(13)	572.3(14)	5062.5(10)	29.0(4)
C(2)	7839.2(13)	949.1(14)	5646.0(9)	25.5(3)
C(3)	7998.6(14)	328.9(15)	6307.3(10)	31.4(4)
C(4)	7552.8(15)	616.4(16)	6858.0(10)	33.6(4)
C(5)	6918.0(13)	1557.6(15)	6784.9(9)	27.5(4)
C(6)	6452.7(15)	1897.1(17)	7345.2(10)	35.4(4)
C(7)	5858.0(15)	2816.4(18)	7267.6(10)	38.0(4)
C(8)	5684.7(15)	3442.3(17)	6622.0(10)	34.7(4)
C(9)	6112.9(13)	3135.3(15)	6063.9(9)	27.6(4)
C(10)	6746.5(12)	2189.2(14)	6125.9(9)	24.1(3)
C(11)	7217.1(12)	1866.0(13)	5557.1(9)	22.6(3)
C(12)	7031.5(13)	2552.6(13)	4873.3(9)	23.7(3)
C(13)	6075.9(14)	2449.2(14)	4325.5(9)	27.6(4)
C(14)	5307.2(14)	1693.4(16)	4395.1(10)	31.9(4)
C(15)	4390.4(16)	1625.0(19)	3866.7(12)	45.0(5)
C(16)	4205.1(19)	2307(2)	3238.8(12)	54.0(7)
C(17)	4923(2)	3035(2)	3152.3(11)	50.9(6)
C(18)	5884.1(17)	3132.7(17)	3688.5(10)	38.3(5)
C(19)	6659(2)	3878.6(18)	3617.0(11)	47.2(6)
C(20)	7560.5(19)	3949.6(17)	4139.2(12)	41.6(5)
C(21)	7769.4(14)	3295.5(14)	4783.2(10)	30.3(4)
C(22)	8765.6(14)	3446.8(16)	5361.2(12)	35.7(4)
C(23)	10241.3(19)	4787(2)	7224.8(14)	58.9(7)
C(24)	7265.8(15)	5978.1(17)	5844.7(11)	36.2(4)

C(25)	6390.4(18)	5916.7(18)	5155.0(12)	43.6(5)
C(26)	8803.9(19)	6137.8(17)	5351.2(13)	44.6(5)
C(27)	9449.9(19)	7045.6(18)	5801.5(13)	45.9(5)
C(28)	5900.3(17)	-1092.9(18)	4036.3(12)	42.8(5)
C(29)	8103.8(15)	42.4(17)	3338.6(11)	36.2(4)
C(30)	9075.1(18)	605.7(19)	3261.7(13)	46.1(5)
C(31)	8654.6(18)	-1865.5(17)	3681.1(13)	44.8(5)
C(32)	7827(2)	-2561(2)	3186.3(16)	64.0(7)

Tabelle 10.2.9.2 Bindungslängen [pm] für **21**

P(1)-O(1)	164.65(14)	P(1)-N(1)	167.71(17)
P(1)-C(1)	186.03(18)	P(2)-O(2)	166.16(15)
P(2)-N(2)	167.59(17)	P(2)-C(22)	185.5(2)
N(1)-C(29)	146.7(2)	N(1)-C(31)	147.2(2)
N(2)-C(26)	145.5(3)	N(2)-C(24)	146.9(2)
O(1)-C(28)	141.9(2)	O(2)-C(23)	143.8(3)
C(1)-C(2)	151.1(2)	C(2)-C(11)	138.3(2)
C(2)-C(3)	142.5(2)	C(3)-C(4)	137.0(3)
C(4)-C(5)	141.9(3)	C(5)-C(6)	141.9(3)
C(5)-C(10)	142.8(2)	C(6)-C(7)	136.6(3)
C(7)-C(8)	140.3(3)	C(8)-C(9)	137.3(2)
C(9)-C(10)	142.4(2)	C(10)-C(11)	143.2(2)
C(11)-C(12)	150.2(2)	C(12)-C(21)	138.8(2)
C(12)-C(13)	143.3(2)	C(13)-C(14)	141.8(3)
C(13)-C(18)	142.9(2)	C(14)-C(15)	137.4(3)
C(15)-C(16)	141.4(4)	C(16)-C(17)	135.5(4)
C(17)-C(18)	142.7(3)	C(18)-C(19)	141.8(3)
C(19)-C(20)	135.4(3)	C(20)-C(21)	141.8(3)
C(21)-C(22)	150.6(3)	C(24)-C(25)	151.4(3)
C(26)-C(27)	152.6(3)	C(29)-C(30)	151.7(3)
C(31)-C(32)	151.6(3)		

Tabelle 10.2.9.3 Bindungswinkel [°] für **21**

O(1)-P(1)-N(1)	105.11(8)	O(1)-P(1)-C(1)	93.67(7)
N(1)-P(1)-C(1)	101.49(8)	O(2)-P(2)-N(2)	104.08(9)
O(2)-P(2)-C(22)	92.26(8)	N(2)-P(2)-C(22)	103.71(9)
C(29)-N(1)-C(31)	115.22(16)	C(29)-N(1)-P(1)	123.14(13)
C(31)-N(1)-P(1)	118.97(14)	C(26)-N(2)-C(24)	116.35(17)
C(26)-N(2)-P(2)	124.01(14)	C(24)-N(2)-P(2)	119.61(13)
C(28)-O(1)-P(1)	116.27(13)	C(23)-O(2)-P(2)	116.60(15)
C(2)-C(1)-P(1)	112.35(12)	C(11)-C(2)-C(3)	119.18(16)
C(11)-C(2)-C(1)	122.30(15)	C(3)-C(2)-C(1)	118.51(15)
C(4)-C(3)-C(2)	121.77(17)	C(3)-C(4)-C(5)	120.32(17)
C(4)-C(5)-C(6)	122.34(17)	C(4)-C(5)-C(10)	118.80(16)
C(6)-C(5)-C(10)	118.86(17)	C(7)-C(6)-C(5)	121.31(18)
C(6)-C(7)-C(8)	120.25(17)	C(9)-C(8)-C(7)	120.23(19)
C(8)-C(9)-C(10)	121.29(17)	C(9)-C(10)-C(5)	118.05(15)
C(9)-C(10)-C(11)	122.24(15)	C(5)-C(10)-C(11)	119.71(16)
C(2)-C(11)-C(10)	120.22(15)	C(2)-C(11)-C(12)	121.26(14)
C(10)-C(11)-C(12)	118.51(14)	C(21)-C(12)-C(13)	120.57(16)
C(21)-C(12)-C(11)	120.20(15)	C(13)-C(12)-C(11)	119.21(15)
C(14)-C(13)-C(18)	118.64(17)	C(14)-C(13)-C(12)	122.20(16)
C(18)-C(13)-C(12)	119.16(18)	C(15)-C(14)-C(13)	120.9(2)
C(14)-C(15)-C(16)	120.1(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120.6(2)
C(16)-C(17)-C(18)	121.0(2)	C(19)-C(18)-C(17)	122.9(2)
C(19)-C(18)-C(13)	118.46(19)	C(17)-C(18)-C(13)	118.7(2)
C(20)-C(19)-C(18)	121.11(19)	C(19)-C(20)-C(21)	121.9(2)
C(12)-C(21)-C(20)	118.81(18)	C(12)-C(21)-C(22)	121.66(17)
C(20)-C(21)-C(22)	119.50(18)	C(21)-C(22)-P(2)	112.80(13)
N(2)-C(24)-C(25)	114.83(17)	N(2)-C(26)-C(27)	112.66(17)
N(1)-C(29)-C(30)	112.82(17)	N(1)-C(31)-C(32)	115.5(2)

10.2.10 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 26

Strukturkennzeichen	okulele	
Summenformel	$C_{41} H_{30} N_2 O_3 P_2$	
Molmasse	660.61	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Zelldimensionen	a = 989.67(8) pm	$\alpha = 75.402(3)^\circ$
	b = 1192.43(10) pm	$\beta = 87.318(3)^\circ$
	c = 1431.64(12) pm	$\gamma = 85.499(3)^\circ$
Zellvolumen, Z	1.6293(2) nm ³ , 2	
Berechnete Dichte	1.347 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.178 mm ⁻¹	
F(000)	688	
Kristallgröße	0.47 x 0.20 x 0.16 mm	
Gemessener θ Bereich	1.47 bis 30.03°	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 19	
Anzahl der gemessenen Reflexe	25345	
Unabhängige Reflexe	9450 [$R_{\text{int}} = 0.0361$]	
Vollständigkeit bis $\theta = 30.00^\circ$	99.1 %	
Absorptionskorrektur	None	
Strukturverfeinerung	Full-matrix Least-Squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	9450 / 0 / 433	
Goodness-of-Fit an F^2	1.047	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0386, wR2 = 0.1008	
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0552, wR2 = 0.1077	
Größtes Maximum und Minimum	559 and -449 e nm ⁻³	

Tabelle 10.2.10.1 Atom Koordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **26**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
P(1)	3472(1)	2627(1)	3682(1)	18(1)
P(2)	3670(1)	5041(1)	2119(1)	16(1)
O(1)	1014(1)	4992(1)	1333(1)	27(1)
O(2)	1671(1)	640(1)	-1397(1)	35(1)
O(3)	-435(1)	842(1)	-988(1)	72(1)
N(1)	3163(1)	4079(1)	1617(1)	19(1)
N(2)	744(1)	1069(1)	-978(1)	31(1)
C(1)	5180(1)	2415(1)	3175(1)	19(1)
C(2)	5793(1)	1305(1)	3305(1)	24(1)
C(3)	7182(1)	1095(1)	3105(1)	27(1)
C(4)	7982(1)	2008(1)	2852(1)	26(1)
C(5)	8268(1)	4097(1)	2401(1)	24(1)
C(6)	7749(1)	5217(1)	2145(1)	26(1)
C(7)	6332(1)	5452(1)	2119(1)	22(1)
C(8)	5434(1)	4587(1)	2405(1)	17(1)
C(9)	5963(1)	3393(1)	2767(1)	17(1)
C(10)	7405(1)	3169(1)	2687(1)	21(1)
C(11)	2661(1)	1332(1)	3584(1)	21(1)
C(12)	2119(2)	532(1)	4365(1)	30(1)
C(13)	1381(2)	-358(1)	4217(1)	40(1)
C(14)	1166(2)	-441(1)	3291(1)	38(1)
C(15)	1705(2)	350(1)	2508(1)	36(1)
C(16)	2452(2)	1221(1)	2655(1)	30(1)
C(21)	3786(1)	2305(1)	4977(1)	20(1)
C(22)	2697(1)	2604(1)	5550(1)	30(1)
C(23)	2786(2)	2366(1)	6543(1)	35(1)
C(24)	3978(2)	1856(1)	6984(1)	30(1)
C(25)	5073(1)	1589(1)	6429(1)	28(1)
C(26)	4979(1)	1805(1)	5432(1)	23(1)
C(31)	2837(1)	5421(1)	3169(1)	19(1)

C(32)	1437(1)	5653(1)	3210(1)	34(1)
C(33)	831(2)	5978(2)	4001(1)	47(1)
C(34)	1596(2)	6094(1)	4751(1)	37(1)
C(35)	2975(2)	5882(1)	4711(1)	31(1)
C(36)	3604(1)	5543(1)	3925(1)	26(1)
C(41)	3665(1)	6423(1)	1215(1)	18(1)
C(42)	3775(1)	6423(1)	238(1)	21(1)
C(43)	3786(1)	7464(1)	-466(1)	25(1)
C(44)	3694(1)	8514(1)	-204(1)	28(1)
C(45)	3578(1)	8523(1)	761(1)	28(1)
C(46)	3552(1)	7486(1)	1470(1)	23(1)
C(51)	1917(1)	4253(1)	1231(1)	19(1)
C(52)	1637(1)	3424(1)	630(1)	19(1)
C(53)	2681(1)	2761(1)	291(1)	21(1)
C(54)	2404(1)	1993(1)	-245(1)	21(1)
C(55)	1057(1)	1892(1)	-422(1)	23(1)
C(56)	0(1)	2539(1)	-105(1)	27(1)
C(57)	300(1)	3323(1)	416(1)	25(1)

Tabelle 10.2.10.2Bindungslängen [pm] für **26**

P(1)-C(1)	183.27(13)	P(1)-C(21)	183.30(13)
P(1)-C(11)	183.42(12)	P(2)-N(1)	162.08(10)
P(2)-C(41)	182.04(13)	P(2)-C(8)	182.10(12)
P(2)-C(31)	182.14(13)	O(1)-C(51)	123.46(15)
O(2)-N(2)	122.08(15)	O(3)-N(2)	121.94(16)
N(1)-C(51)	135.47(15)	N(2)-C(55)	146.95(16)
C(1)-C(2)	138.45(17)	C(1)-C(9)	143.43(17)
C(2)-C(3)	140.69(19)	C(3)-C(4)	136.2(2)
C(4)-C(10)	142.23(18)	C(5)-C(6)	135.85(19)
C(5)-C(10)	141.72(18)	C(6)-C(7)	140.86(17)

C(7)-C(8)	138.48(16)	C(8)-C(9)	145.15(17)
C(9)-C(10)	143.56(16)	C(11)-C(12)	139.01(19)
C(11)-C(16)	139.56(19)	C(12)-C(13)	139.86(19)
C(13)-C(14)	138.1(2)	C(14)-C(15)	138.6(2)
C(15)-C(16)	138.32(19)	C(21)-C(26)	139.20(18)
C(21)-C(22)	140.23(18)	C(22)-C(23)	138.4(2)
C(23)-C(24)	138.7(2)	C(24)-C(25)	137.9(2)
C(25)-C(26)	139.1(2)	C(31)-C(36)	139.30(18)
C(31)-C(32)	139.30(18)	C(32)-C(33)	138.3(2)
C(33)-C(34)	138.3(2)	C(34)-C(35)	137.0(2)
C(35)-C(36)	139.4(2)	C(41)-C(42)	139.81(18)
C(41)-C(46)	139.96(17)	C(42)-C(43)	138.79(19)
C(43)-C(44)	139.00(19)	C(44)-C(45)	138.4(2)
C(45)-C(46)	138.91(19)	C(51)-C(52)	151.40(16)
C(52)-C(57)	139.36(16)	C(52)-C(53)	139.48(17)
C(53)-C(54)	138.35(17)	C(54)-C(55)	138.94(17)
C(55)-C(56)	137.76(18)	C(56)-C(57)	138.99(18)

Tabelle 10.2.10.3 Bindungswinkel [°] für **26**

C(1)-P(1)-C(21)	101.85(6)	C(1)-P(1)-C(11)	102.83(6)
C(21)-P(1)-C(11)	102.16(6)	N(1)-P(2)-C(41)	108.12(6)
N(1)-P(2)-C(8)	105.21(5)	C(41)-P(2)-C(8)	106.94(5)
N(1)-P(2)-C(31)	124.11(6)	C(41)-P(2)-C(31)	103.53(6)
C(8)-P(2)-C(31)	107.94(6)	C(51)-N(1)-P(2)	118.72(9)
O(3)-N(2)-O(2)	123.50(12)	O(3)-N(2)-C(55)	117.73(12)
O(2)-N(2)-C(55)	118.76(11)	C(2)-C(1)-C(9)	119.16(11)
C(2)-C(1)-P(1)	119.85(10)	C(9)-C(1)-P(1)	120.38(9)
C(1)-C(2)-C(3)	122.45(12)	C(4)-C(3)-C(2)	119.11(12)
C(3)-C(4)-C(10)	120.66(12)	C(6)-C(5)-C(10)	120.91(12)
C(5)-C(6)-C(7)	119.32(12)	C(8)-C(7)-C(6)	122.50(12)

C(7)-C(8)-C(9)	119.19(11)	C(7)-C(8)-P(2)	115.20(9)
C(9)-C(8)-P(2)	124.95(9)	C(1)-C(9)-C(10)	117.12(11)
C(1)-C(9)-C(8)	126.22(11)	C(10)-C(9)-C(8)	116.65(11)
C(5)-C(10)-C(4)	118.96(11)	C(5)-C(10)-C(9)	120.75(11)
C(4)-C(10)-C(9)	120.22(11)	C(12)-C(11)-C(16)	118.43(12)
C(12)-C(11)-P(1)	124.18(10)	C(16)-C(11)-P(1)	117.01(10)
C(11)-C(12)-C(13)	120.47(14)	C(14)-C(13)-C(12)	120.19(15)
C(13)-C(14)-C(15)	119.76(13)	C(16)-C(15)-C(14)	120.04(15)
C(15)-C(16)-C(11)	121.09(15)	C(26)-C(21)-C(22)	118.12(12)
C(26)-C(21)-P(1)	126.66(10)	C(22)-C(21)-P(1)	115.23(10)
C(23)-C(22)-C(21)	120.91(13)	C(22)-C(23)-C(24)	120.10(14)
C(25)-C(24)-C(23)	119.74(13)	C(24)-C(25)-C(26)	120.35(13)
C(25)-C(26)-C(21)	120.73(13)	C(36)-C(31)-C(32)	118.95(12)
C(36)-C(31)-P(2)	120.14(10)	C(32)-C(31)-P(2)	120.82(10)
C(33)-C(32)-C(31)	119.82(14)	C(34)-C(33)-C(32)	121.04(15)
C(35)-C(34)-C(33)	119.50(14)	C(34)-C(35)-C(36)	120.36(14)
C(31)-C(36)-C(35)	120.32(13)	C(42)-C(41)-C(46)	119.08(12)
C(42)-C(41)-P(2)	119.05(9)	C(46)-C(41)-P(2)	121.87(10)
C(43)-C(42)-C(41)	120.26(12)	C(42)-C(43)-C(44)	120.22(13)
C(45)-C(44)-C(43)	119.92(13)	C(44)-C(45)-C(46)	120.29(13)
C(45)-C(46)-C(41)	120.23(13)	O(1)-C(51)-N(1)	126.98(11)
O(1)-C(51)-C(52)	118.52(11)	N(1)-C(51)-C(52)	114.49(10)
C(57)-C(52)-C(53)	119.61(11)	C(57)-C(52)-C(51)	118.75(11)
C(53)-C(52)-C(51)	121.64(11)	C(54)-C(53)-C(52)	120.84(11)
C(53)-C(54)-C(55)	117.95(11)	C(56)-C(55)-C(54)	122.80(11)
C(56)-C(55)-N(2)	118.57(11)	C(54)-C(55)-N(2)	118.63(11)
C(55)-C(56)-C(57)	118.44(11)	C(56)-C(57)-C(52)	120.32(12)

10.2.11 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 30

Strukturkennzeichen	oktin
Summenformel	C44.74 H38.64 Cl3.68 N2 O3 P2 Pd
Molmasse	951.09
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Triclinic
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	a = 1109.40(10) pm $\alpha = 98.362(3)^\circ$ b = 1130.49(10) pm $\beta = 105.508(3)^\circ$ c = 1823.95(16) pm $\gamma = 106.366(3)^\circ$
Zellvolumen, Z	2.0538(3) nm ³ , 2
Berechnete Dichte	1.538 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.813 mm ⁻¹
F(000)	967
Kristallgröße	0.32 x 0.19 x 0.17 mm
Gemessener θ Bereich	1.19 bis 30.03°
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -25 ≤ l ≤ 25
Anzahl der gemessenen Reflexe	41960
Unabhängige Reflexe	11949 [R _{Int.} = 0.0342]
Vollständigkeit bis $\theta = 30.00^\circ$	99.5 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.8918 und 0.7318
Strukturverfeinerung	Full-matrix Least-Squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	11949 / 76 / 522
Goodness-of-Fit on F ²	1.052
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1271
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0590, wR2 = 0.1365
Größtes Maximum und Minimum	1744 and -1267 e nm ⁻³

Tabelle 10.2.11.1 Atom Koordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **30**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd	4681(1)	3328(1)	2882(1)	19(1)
Cl(1)	3346(1)	2496(1)	3579(1)	29(1)
Cl(2)	3209(1)	4416(1)	2345(1)	27(1)
P(1)	6154(1)	2452(1)	3433(1)	18(1)
P(2)	5812(1)	2871(1)	1514(1)	24(1)
N(1)	5872(2)	3986(2)	2237(1)	23(1)
N(2)	8801(3)	8967(3)	5274(2)	42(1)
O(1)	7809(3)	5129(2)	2114(2)	63(1)
O(2)	9981(3)	9296(3)	5683(2)	62(1)
O(3)	8026(3)	9496(2)	5389(2)	46(1)
C(1)	7810(3)	3026(3)	3330(2)	23(1)
C(2)	8853(3)	3588(3)	4023(2)	29(1)
C(3)	10188(3)	3809(4)	4067(2)	39(1)
C(4)	10465(3)	3327(4)	3424(2)	43(1)
C(5)	9751(4)	2180(4)	2059(2)	46(1)
C(6)	8807(4)	1637(4)	1346(2)	43(1)
C(7)	7562(3)	1783(3)	1219(2)	34(1)
C(8)	7212(3)	2338(3)	1824(2)	26(1)
C(9)	8107(3)	2707(3)	2612(2)	25(1)
C(10)	9434(3)	2738(3)	2695(2)	35(1)
C(11)	5661(3)	743(3)	3090(2)	24(1)
C(12)	4327(3)	24(3)	2901(2)	28(1)
C(13)	3934(4)	-1292(3)	2675(2)	35(1)
C(14)	4843(4)	-1893(3)	2630(2)	43(1)
C(15)	6167(4)	-1178(3)	2819(3)	47(1)
C(16)	6593(4)	141(3)	3054(2)	35(1)
C(21)	6461(3)	2738(3)	4483(2)	23(1)
C(22)	6826(3)	1885(3)	4905(2)	30(1)
C(23)	7102(4)	2151(3)	5712(2)	39(1)

C(24)	6999(4)	3254(3)	6099(2)	37(1)
C(25)	6622(3)	4100(3)	5681(2)	29(1)
C(26)	6357(3)	3842(3)	4875(2)	25(1)
C(31)	5649(6)	3248(6)	541(3)	26(1)
C(32)	4441(6)	3006(5)	-17(3)	37(1)
C(33)	4349(6)	3397(6)	-709(4)	46(2)
C(34)	5465(6)	4020(6)	-858(4)	37(1)
C(35)	6705(6)	4298(6)	-306(4)	45(2)
C(36)	6806(6)	3909(5)	390(3)	39(1)
C(31')	5938(8)	3469(7)	672(4)	16(2)
C(32')	5159(8)	2574(8)	-30(4)	32(2)
C(33')	5176(10)	2882(8)	-730(5)	41(2)
C(34')	5966(9)	4109(7)	-735(5)	26(2)
C(35')	6646(10)	4978(9)	-47(5)	41(2)
C(36')	6654(9)	4672(8)	653(5)	35(2)
C(41)	4299(3)	1558(3)	1268(2)	30(1)
C(42)	3080(4)	1757(5)	1134(2)	57(1)
C(43)	1908(4)	694(7)	895(3)	88(2)
C(44)	1936(5)	-474(6)	763(3)	83(2)
C(45)	3120(6)	-702(4)	889(2)	63(1)
C(46)	4314(4)	315(3)	1144(2)	40(1)
C(51)	7032(4)	4998(3)	2496(2)	37(1)
C(52)	7403(3)	5958(3)	3249(2)	36(1)
C(53)	8761(4)	6615(3)	3605(3)	52(1)
C(54)	9229(4)	7565(3)	4276(3)	52(1)
C(55)	8312(3)	7889(3)	4584(2)	37(1)
C(56)	6964(3)	7259(3)	4256(2)	32(1)
C(57)	6509(3)	6276(3)	3587(2)	31(1)
C(98)	-980(10)	8540(20)	2161(6)	173(8)
Cl(3)	720(3)	9359(3)	2583(2)	86(1)
Cl(4)	-1304(4)	8349(4)	1104(2)	119(1)
C(99)	112(13)	4692(11)	1390(7)	37(3)
Cl(5)	670(4)	6298(4)	1505(3)	61(1)
Cl(6)	-215(6)	3835(4)	452(3)	79(2)
C(91)	523(10)	5567(10)	1571(5)	63(2)
C(92)	20(17)	6579(12)	1315(8)	110(4)

C(93)	295(8)	7576(8)	2002(5)	63(2)
C(94)	-335(13)	8488(14)	1863(10)	129(5)
C(95)	-1815(8)	8195(8)	1613(5)	60(2)

Tabelle 10.2.11.2 Bindungslängen [pm] für **30**

Pd-N(1)	205.3(2)	Pd-P(1)	223.26(7)
Pd-Cl(1)	229.39(7)	Pd-Cl(2)	240.11(7)
P(1)-C(11)	181.5(3)	P(1)-C(21)	181.6(3)
P(1)-C(1)	183.8(3)	P(2)-N(1)	166.1(2)
P(2)-C(31')	178.9(7)	P(2)-C(41)	179.5(3)
P(2)-C(8)	180.2(3)	P(2)-C(31)	185.9(5)
N(1)-C(51)	137.0(4)	N(2)-O(3)	122.1(4)
N(2)-O(2)	123.8(4)	N(2)-C(55)	147.7(4)
O(1)-C(51)	123.7(4)	C(1)-C(2)	138.2(4)
C(1)-C(9)	145.4(4)	C(2)-C(3)	141.0(4)
C(3)-C(4)	136.6(5)	C(4)-C(10)	142.2(5)
C(5)-C(6)	135.8(5)	C(5)-C(10)	141.3(4)
C(6)-C(7)	139.9(5)	C(7)-C(8)	138.8(4)
C(8)-C(9)	143.4(4)	C(9)-C(10)	142.9(4)
C(11)-C(12)	139.1(4)	C(11)-C(16)	139.9(4)
C(12)-C(13)	139.0(4)	C(13)-C(14)	137.8(5)
C(14)-C(15)	138.2(6)	C(15)-C(16)	139.2(4)
C(21)-C(26)	139.5(4)	C(21)-C(22)	139.9(4)
C(22)-C(23)	138.8(4)	C(24)-C(25)	139.2(5)
C(25)-C(26)	138.8(4)	C(31)-C(32)	137.5(7)
C(31)-C(36)	141.0(7)	C(32)-C(33)	138.4(8)
C(33)-C(34)	135.9(8)	C(34)-C(35)	138.9(8)
C(35)-C(36)	138.9(8)	C(31')-C(36')	137.9(9)

C(31')-C(32')	139.5(9)	C(32')-C(33')	137.5(10)
C(33')-C(34')	142.0(10)	C(34')-C(35')	135.1(10)
C(35')-C(36')	136.9(10)	C(41)-C(46)	139.6(5)
C(41)-C(42)	139.6(5)	C(42)-C(43)	141.0(7)
C(43)-C(44)	131.8(9)	C(44)-C(45)	137.6(8)
C(45)-C(46)	139.6(6)	C(51)-C(52)	149.8(5)
C(52)-C(53)	139.6(5)	C(52)-C(57)	139.9(4)
C(53)-C(54)	137.3(6)	C(54)-C(55)	139.3(5)
C(55)-C(56)	137.8(5)	C(56)-C(57)	139.3(4)
C(98)-Cl(3)	174.4(9)	C(98)-Cl(4)	183.3(9)
C(99)-Cl(5)	170.7(11)	C(99)-Cl(6)	172.8(11)
C(91)-C(92)	148.8(13)	C(92)-C(93)	145.8(12)
C(93)-C(94)	141.6(11)	C(94)-C(95)	150.4(12)

Tabelle 10.2.11.3 Bindungswinkel [°] für **30**

N(1)-Pd-P(1)	88.16(7)	N(1)-Pd-Cl(1)	177.25(6)
P(1)-Pd-Cl(1)	90.32(3)	N(1)-Pd-Cl(2)	90.65(7)
P(1)-Pd-Cl(2)	175.88(3)	Cl(1)-Pd-Cl(2)	91.02(3)
C(11)-P(1)-C(21)	105.31(13)	C(11)-P(1)-C(1)	103.10(12)
C(21)-P(1)-C(1)	104.76(13)	C(11)-P(1)-Pd	115.41(10)
C(21)-P(1)-Pd	110.30(9)	C(1)-P(1)-Pd	116.80(9)
N(1)-P(2)-C(31')	111.7(3)	N(1)-P(2)-C(41)	109.25(13)
C(31')-P(2)-C(41)	110.6(3)	N(1)-P(2)-C(8)	109.47(13)
C(31')-P(2)-C(8)	106.3(3)	C(41)-P(2)-C(8)	109.50(15)
N(1)-P(2)-C(31)	117.4(2)	C(31')-P(2)-C(31)	10.6(3)
C(41)-P(2)-C(31)	100.0(2)	C(8)-P(2)-C(31)	110.7(2)
C(51)-N(1)-P(2)	113.40(19)	C(51)-N(1)-Pd	126.7(2)
P(2)-N(1)-Pd	113.92(12)	O(3)-N(2)-O(2)	124.5(3)
O(3)-N(2)-C(55)	117.9(3)	O(2)-N(2)-C(55)	117.6(3)

C(2)-C(1)-C(9)	118.6(2)	C(2)-C(1)-P(1)	115.5(2)
C(9)-C(1)-P(1)	124.6(2)	C(1)-C(2)-C(3)	122.6(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.1(3)	C(3)-C(4)-C(10)	120.5(3)
C(6)-C(5)-C(10)	120.6(3)	C(5)-C(6)-C(7)	119.0(3)
C(8)-C(7)-C(6)	121.9(3)	C(7)-C(8)-C(9)	119.9(3)
C(7)-C(8)-P(2)	114.9(2)	C(9)-C(8)-P(2)	123.7(2)
C(10)-C(9)-C(8)	115.7(3)	C(10)-C(9)-C(1)	116.9(3)
C(8)-C(9)-C(1)	127.5(2)	C(5)-C(10)-C(4)	118.5(3)
C(5)-C(10)-C(9)	121.1(3)	C(4)-C(10)-C(9)	120.4(3)
C(12)-C(11)-C(16)	120.0(3)	C(12)-C(11)-P(1)	118.3(2)
C(16)-C(11)-P(1)	121.6(2)	C(13)-C(12)-C(11)	119.4(3)
C(14)-C(13)-C(12)	121.0(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.5(3)
C(14)-C(15)-C(16)	120.8(3)	C(15)-C(16)-C(11)	119.3(3)
C(26)-C(21)-C(22)	119.7(3)	C(26)-C(21)-P(1)	119.2(2)
C(22)-C(21)-P(1)	121.1(2)	C(23)-C(22)-C(21)	119.8(3)
C(22)-C(23)-C(24)	120.2(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.2(3)
C(26)-C(25)-C(24)	119.7(3)	C(25)-C(26)-C(21)	120.4(3)
C(32)-C(31)-C(36)	118.1(5)	C(32)-C(31)-P(2)	122.9(4)
C(36)-C(31)-P(2)	118.8(4)	C(31)-C(32)-C(33)	121.5(5)
C(34)-C(33)-C(32)	120.4(6)	C(33)-C(34)-C(35)	120.0(6)
C(34)-C(35)-C(36)	119.9(6)	C(35)-C(36)-C(31)	120.1(5)
C(36')-C(31')-C(32')	119.6(7)	C(36')-C(31')-P(2)	127.8(6)
C(32')-C(31')-P(2)	112.6(5)	C(33')-C(32')-C(31')	119.5(7)
C(32')-C(33')-C(34')	120.0(8)	C(35')-C(34')-C(33')	119.1(8)
C(34')-C(35')-C(36')	121.3(8)	C(35')-C(36')-C(31')	120.5(8)
C(46)-C(41)-C(42)	119.0(3)	C(46)-C(41)-P(2)	120.2(3)
C(42)-C(41)-P(2)	120.6(3)	C(41)-C(42)-C(43)	118.8(5)
C(44)-C(43)-C(42)	121.6(5)	C(43)-C(44)-C(45)	121.0(4)
C(44)-C(45)-C(46)	119.8(5)	C(41)-C(46)-C(45)	119.8(4)
O(1)-C(51)-N(1)	120.3(3)	O(1)-C(51)-C(52)	118.4(3)
N(1)-C(51)-C(52)	121.3(3)	C(53)-C(52)-C(57)	119.0(3)

C(53)-C(52)-C(51)	115.4(3)	C(57)-C(52)-C(51)	125.5(3)
C(54)-C(53)-C(52)	121.3(3)	C(53)-C(54)-C(55)	118.3(3)
C(56)-C(55)-C(54)	122.4(3)	C(56)-C(55)-N(2)	118.9(3)
C(54)-C(55)-N(2)	118.7(3)	C(55)-C(56)-C(57)	118.4(3)
C(56)-C(57)-C(52)	120.5(3)	Cl(3)-C(98)-Cl(4)	104.9(6)
Cl(5)-C(99)-Cl(6)	114.1(7)	C(93)-C(92)-C(91)	109.0(11)
C(94)-C(93)-C(92)	115.1(10)	C(93)-C(94)-C(95)	124.0(11)

10.2.12 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 31

Strukturkennzeichen	okular	
Summenformel	C ₄₁ H ₃₃ Cl ₂ N O ₃ S P ₂ Pd	
Molmasse	675.22	
Temperatur	133(2) K	
Wellenlänge	71.073 pm	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Zelldimensionen	a = 966.9(2) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 2256.8(3) pm	$\beta = 93.56(2)^\circ$
	c = 1945.9(3) pm	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	4.2380(12) nm ³ , 6	
Berechnete Dichte	1.587 Mg/m ³	
Absorptionskoeffizient	0.980 mm ⁻¹	
F(000)	2048	
Gemessener θ Bereich	1.80 bis 25.00°	
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, 0 \leq k \leq 26, 0 \leq l \leq 23$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	7978	
Unabhängige Reflexe	7979 [$R_{\text{Int.}} = 0.0000$]	
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	99.9 %	
Strukturverfeinerung	Full-matrix Least-Squares an F^2	
Daten / Restraints / Parameter	7979 / 43 / 535	
Goodness-of-Fit an F^2	0.984	
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0467, wR_2 = 0.1064$	
R-Werte (sämtliche Daten)	$R_1 = 0.0727, wR_2 = 0.1126$	
Größtes Maximum und Minimum	541 und -618 e nm ⁻³	

Tabelle 10.2.12.1 Atom Koordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **31**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd	5854(1)	2945(1)	2311(1)	15(1)
S	4745(2)	3811(1)	1113(1)	20(1)
Cl(1)	5813(2)	2087(1)	2941(1)	23(1)
Cl(2)	4403(2)	3385(1)	3116(1)	22(1)
P(1)	7456(2)	4042(1)	1714(1)	15(1)
P(2)	7157(2)	2485(1)	1570(1)	14(1)
O(1)	5386(5)	3980(2)	494(2)	26(1)
O(2)	3888(5)	3292(2)	1115(2)	24(1)
N	5961(5)	3714(2)	1733(2)	14(1)
C(1)	7378(7)	2797(3)	708(3)	15(1)
C(2)	7004(7)	2426(3)	168(3)	23(2)
C(3)	7524(8)	2498(3)	-492(3)	27(2)
C(4)	8482(7)	2918(3)	-583(3)	23(2)
C(5)	9931(7)	3745(3)	-151(3)	23(2)
C(6)	10334(8)	4150(3)	334(3)	28(2)
C(7)	9603(7)	4172(3)	927(3)	23(2)
C(8)	8525(7)	3785(3)	1046(3)	19(2)
C(9)	8227(7)	3309(3)	585(3)	17(1)
C(10)	8875(7)	3327(3)	-57(3)	21(2)
C(11)	8341(7)	3948(3)	2553(3)	16(1)
C(12)	9800(7)	3793(3)	2593(3)	20(2)
C(13)	10465(8)	3767(3)	3240(3)	24(2)
C(14)	9790(8)	3898(3)	3821(3)	27(2)
C(15)	8416(8)	4045(3)	3783(3)	28(2)
C(16)	7671(8)	4071(3)	3138(3)	21(2)
C(21)	7221(7)	4831(3)	1549(3)	21(2)
C(22)	7019(9)	5205(3)	2111(3)	31(2)
C(23)	6725(10)	5802(3)	1982(4)	44(2)
C(24)	6682(8)	6022(3)	1319(3)	32(2)

C(25)	6907(7)	5653(3)	782(3)	25(2)
C(26)	7181(7)	5058(3)	892(3)	21(2)
C(31)	8932(7)	2385(3)	1897(3)	16(1)
C(32)	10040(7)	2381(3)	1488(4)	29(2)
C(33)	11398(8)	2330(4)	1748(4)	41(2)
C(34)	11670(8)	2257(3)	2452(4)	38(2)
C(35)	10556(7)	2241(3)	2859(4)	28(2)
C(36)	9258(8)	2307(3)	2608(4)	30(2)
C(41)	6442(7)	1751(3)	1379(3)	17(1)
C(42)	5028(7)	1685(3)	1279(3)	24(2)
C(43)	4439(8)	1144(3)	1101(4)	34(2)
C(44)	5324(8)	658(3)	1028(4)	33(2)
C(45)	6718(8)	719(3)	1133(3)	30(2)
C(46)	7319(8)	1265(3)	1293(3)	22(2)
C(51)	3741(6)	4416(3)	1369(3)	16(1)
C(52)	2956(7)	4360(3)	1926(3)	23(2)
C(53)	2184(7)	4831(3)	2130(3)	27(2)
C(54)	2141(7)	5363(3)	1772(3)	23(2)
C(55)	2950(8)	5412(3)	1206(3)	27(2)
C(56)	3741(7)	4946(3)	1007(3)	21(2)
C(57)	1273(9)	5872(3)	2004(4)	39(2)
C(98)	1680(30)	2170(20)	-525(19)	45(4)
Cl(5)	3378(17)	2411(4)	-326(6)	63(4)
Cl(6)	1210(30)	1595(11)	28(15)	53(4)
C(98')	1530(30)	2059(11)	-557(12)	39(3)
Cl(5')	2626(11)	2551(3)	-89(4)	56(3)
Cl(6')	940(18)	1489(7)	-29(10)	40(2)
C(99)	679(11)	-240(4)	1016(5)	63(3)
Cl(3)	1988(3)	-280(1)	432(1)	69(1)
Cl(4)	663(3)	448(1)	1425(1)	66(1)

Tabelle 10.2.12.2 Bindungslängen [pm] für **31**

Pd-N	207.5(5)	Pd-P(2)	222.97(17)
Pd-Cl(1)	229.15(16)	Pd-Cl(2)	238.40(17)
S-O(2)	143.5(4)	S-O(1)	144.0(5)
S-N	164.6(5)	S-C(51)	176.6(6)
P(1)-N	162.7(5)	P(1)-C(8)	180.6(6)
P(1)-C(11)	180.9(6)	P(1)-C(21)	182.0(6)
P(2)-C(31)	180.7(7)	P(2)-C(41)	182.4(6)
P(2)-C(1)	184.4(6)	C(1)-C(2)	137.3(8)
C(1)-C(9)	144.6(8)	C(2)-C(3)	141.8(9)
C(3)-C(4)	134.5(9)	C(4)-C(10)	141.2(8)
C(5)-C(6)	135.4(9)	C(5)-C(10)	141.0(9)
C(6)-C(7)	139.2(9)	C(7)-C(8)	139.0(9)
C(8)-C(9)	141.8(8)	C(9)-C(10)	143.2(9)
C(11)-C(16)	137.2(9)	C(11)-C(12)	145.1(9)
C(12)-C(13)	137.9(8)	C(13)-C(14)	137.3(9)
C(14)-C(15)	136.7(10)	C(15)-C(16)	140.9(9)
C(21)-C(26)	137.6(8)	C(21)-C(22)	140.4(9)
C(22)-C(23)	139.6(10)	C(23)-C(24)	138.0(9)
C(24)-C(25)	136.5(9)	C(25)-C(26)	138.2(9)
C(31)-C(32)	137.3(9)	C(31)-C(36)	141.1(9)
C(32)-C(33)	138.3(11)	C(33)-C(34)	138.7(11)
C(34)-C(35)	137.6(11)	C(35)-C(36)	132.7(10)
C(41)-C(42)	137.7(9)	C(41)-C(46)	140.3(9)
C(42)-C(43)	138.2(9)	C(43)-C(44)	140.4(10)
C(44)-C(45)	135.7(11)	C(45)-C(46)	138.9(9)
C(51)-C(52)	136.7(9)	C(51)-C(56)	138.8(8)
C(52)-C(53)	137.1(9)	C(53)-C(54)	138.7(9)
C(54)-C(55)	139.3(9)	C(54)-C(57)	151.0(9)
C(55)-C(56)	137.0(9)	C(98)-Cl(5)	175.4(16)
C(98)-Cl(6)	175.5(14)	C(98')-Cl(5')	175.3(13)

C(98')-Cl(6') 176.1(11)
C(99)-Cl(3) 175.4(9)

C(99)-Cl(4) 174.6(9)

Tabelle 10.2.12.3 Bindungswinkel [°] für **31**

N-Pd-P(2)	89.37(14)	N-Pd-Cl(1)	177.97(15)
P(2)-Pd-Cl(1)	88.96(6)	N-Pd-Cl(2)	93.37(14)
P(2)-Pd-Cl(2)	176.87(7)	Cl(1)-Pd-Cl(2)	88.34(6)
O(2)-S-O(1)	119.7(3)	O(2)-S-N	106.1(3)
O(1)-S-N	108.9(3)	O(2)-S-C(51)	107.7(3)
O(1)-S-C(51)	107.7(3)	N-S-C(51)	106.1(3)
N-P(1)-C(8)	114.7(3)	N-P(1)-C(11)	107.2(3)
C(8)-P(1)-C(11)	110.6(3)	N-P(1)-C(21)	110.4(3)
C(8)-P(1)-C(21)	105.0(3)	C(11)-P(1)-C(21)	108.8(3)
C(31)-P(2)-C(41)	107.4(3)	C(31)-P(2)-C(1)	101.9(3)
C(41)-P(2)-C(1)	103.0(3)	C(31)-P(2)-Pd	113.1(2)
C(41)-P(2)-Pd	109.4(2)	C(1)-P(2)-Pd	120.9(2)
P(1)-N-S	121.2(3)	P(1)-N-Pd	117.9(3)
S-N-Pd	116.8(3)	C(2)-C(1)-C(9)	119.0(5)
C(2)-C(1)-P(2)	115.0(5)	C(9)-C(1)-P(2)	123.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)	122.1(6)	C(4)-C(3)-C(2)	119.1(6)
C(3)-C(4)-C(10)	121.4(6)	C(6)-C(5)-C(10)	122.8(6)
C(5)-C(6)-C(7)	117.5(7)	C(8)-C(7)-C(6)	122.7(6)
C(7)-C(8)-C(9)	119.7(6)	C(7)-C(8)-P(1)	112.7(5)
C(9)-C(8)-P(1)	126.6(5)	C(8)-C(9)-C(10)	116.6(6)
C(8)-C(9)-C(1)	126.5(5)	C(10)-C(9)-C(1)	116.8(5)
C(5)-C(10)-C(4)	120.5(6)	C(5)-C(10)-C(9)	119.4(6)
C(4)-C(10)-C(9)	120.1(6)	C(16)-C(11)-C(12)	120.8(6)
C(16)-C(11)-P(1)	120.2(5)	C(12)-C(11)-P(1)	118.7(5)
C(13)-C(12)-C(11)	117.1(6)	C(14)-C(13)-C(12)	121.7(7)

C(15)-C(14)-C(13)	121.1(7)	C(14)-C(15)-C(16)	120.1(7)
C(11)-C(16)-C(15)	119.2(7)	C(26)-C(21)-C(22)	120.2(6)
C(26)-C(21)-P(1)	121.5(5)	C(22)-C(21)-P(1)	118.3(5)
C(23)-C(22)-C(21)	118.5(6)	C(24)-C(23)-C(22)	120.6(7)
C(25)-C(24)-C(23)	119.9(6)	C(24)-C(25)-C(26)	120.9(6)
C(21)-C(26)-C(25)	119.9(6)	C(32)-C(31)-C(36)	115.6(7)
C(32)-C(31)-P(2)	123.7(5)	C(36)-C(31)-P(2)	120.7(5)
C(31)-C(32)-C(33)	123.1(7)	C(32)-C(33)-C(34)	119.2(8)
C(35)-C(34)-C(33)	117.7(7)	C(36)-C(35)-C(34)	122.8(7)
C(35)-C(36)-C(31)	121.6(7)	C(42)-C(41)-C(46)	120.1(6)
C(42)-C(41)-P(2)	119.2(5)	C(46)-C(41)-P(2)	120.7(5)
C(41)-C(42)-C(43)	121.4(7)	C(42)-C(43)-C(44)	118.1(7)
C(45)-C(44)-C(43)	120.7(7)	C(44)-C(45)-C(46)	121.5(7)
C(45)-C(46)-C(41)	118.2(7)	C(52)-C(51)-C(56)	120.0(6)
C(52)-C(51)-S	119.6(5)	C(56)-C(51)-S	120.4(5)
C(51)-C(52)-C(53)	119.7(6)	C(52)-C(53)-C(54)	121.7(6)
C(53)-C(54)-C(55)	117.7(6)	C(53)-C(54)-C(57)	120.5(6)
C(55)-C(54)-C(57)	121.7(6)	C(56)-C(55)-C(54)	120.9(6)
C(55)-C(56)-C(51)	120.0(6)	Cl(5)-C(98)-Cl(6)	111.7(14)
Cl(5')-C(98')-Cl(6')	111.5(10)	Cl(4)-C(99)-Cl(3)	111.6(5)

10.2.13 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 34

Strukturkennzeichen	okyanus
Summenformel	C36 H30 Cl6 P2 Pd S
Molmasse	875.70
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P-1
Zelldimensionen	a = 877.02(6) pm $\alpha = 95.295(3)^\circ$ b = 1130.29(8) pm $\beta = 95.097(3)^\circ$ c = 2003.85(14) pm $\gamma = 112.797(3)^\circ$
Zellvolumen, Z	1.8065(2) nm ³ , 2
Berechnete Dichte	1.610 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.131 mm ⁻¹
F(000)	880
Kristallgröße	0.40 x 0.23 x 0.06 mm
Gemessener θ Bereich	1.03 bis 30.03°
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -28 ≤ l ≤ 27
Anzahl der gemessenen Reflexe	28874
Unabhängige Reflexe	10511 [R _{Int.} = 0.0192]
Vollständigkeit bis $\theta = 30.00^\circ$	99.3 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und min. Transmission	0.8945 und 0.7199
Strukturverfeinerung	Full-matrix Least-Squares an F ²
Daten / Restraints / Parameter	10511 / 14 / 422
Goodness-of-Fit an F ²	1.040
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0807
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0835
Größtes Maximum und Minimum	1568 and -785 e nm ⁻³

Tabelle 10.2.13.1 Atom Koordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **34**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd	6026(1)	2227(1)	2549(1)	16(1)
Cl(1)	7228(1)	2304(1)	1559(1)	24(1)
Cl(2)	8480(1)	3975(1)	3093(1)	27(1)
S	4994(1)	2176(1)	3563(1)	20(1)
P(1)	3679(1)	593(1)	2035(1)	16(1)
P(2)	2937(1)	2529(1)	3350(1)	17(1)
C(1)	2210(2)	-501(2)	2534(1)	18(1)
C(2)	2103(3)	-1761(2)	2472(1)	26(1)
C(3)	808(3)	-2780(2)	2696(1)	32(1)
C(4)	-481(3)	-2554(2)	2924(1)	28(1)
C(5)	-1837(2)	-1090(2)	3227(1)	24(1)
C(6)	-1837(2)	117(2)	3341(1)	24(1)
C(7)	-361(2)	1197(2)	3310(1)	22(1)
C(8)	1047(2)	1066(2)	3105(1)	18(1)
C(9)	992(2)	-200(2)	2881(1)	18(1)
C(10)	-439(2)	-1276(2)	3008(1)	21(1)
C(11)	4235(2)	-479(2)	1460(1)	19(1)
C(12)	3515(3)	-838(2)	785(1)	25(1)
C(13)	4046(3)	-1594(2)	349(1)	33(1)
C(14)	5244(3)	-2014(2)	588(1)	32(1)
C(15)	5974(3)	-1653(2)	1258(1)	27(1)
C(16)	5486(3)	-874(2)	1692(1)	23(1)
C(21)	2372(2)	1119(2)	1485(1)	18(1)
C(22)	655(2)	401(2)	1324(1)	24(1)
C(23)	-286(3)	780(2)	861(1)	28(1)
C(24)	494(3)	1871(2)	552(1)	28(1)
C(25)	2201(3)	2582(2)	706(1)	25(1)
C(26)	3147(2)	2215(2)	1172(1)	21(1)
C(31)	2630(4)	3209(3)	4153(1)	19(2)

C(32)	2774(6)	4482(3)	4268(2)	38(1)
C(33)	2603(7)	4991(3)	4901(2)	50(2)
C(34)	2288(5)	4228(4)	5420(2)	42(1)
C(35)	2143(6)	2955(4)	5305(1)	35(1)
C(36)	2314(5)	2445(3)	4671(2)	28(1)
C(31')	2706(4)	3331(3)	4141(1)	24(2)
C(32')	2171(5)	4339(3)	4150(1)	22(1)
C(33')	1992(5)	4928(3)	4761(2)	27(1)
C(34')	2348(5)	4509(4)	5363(1)	34(1)
C(35')	2883(6)	3500(5)	5354(1)	46(1)
C(36')	3062(6)	2911(4)	4743(2)	37(1)
C(41)	3102(2)	3653(2)	2753(1)	18(1)
C(42)	4645(2)	4653(2)	2721(1)	22(1)
C(43)	4736(3)	5557(2)	2283(1)	26(1)
C(44)	3302(3)	5478(2)	1888(1)	25(1)
C(45)	1777(3)	4492(2)	1927(1)	24(1)
C(46)	1665(2)	3569(2)	2357(1)	21(1)
C(99)	1691(7)	4773(6)	8937(3)	63(2)
Cl(3)	3570(5)	4804(5)	9314(3)	41(1)
Cl(4)	-71(3)	3530(3)	9088(2)	63(1)
C(99')	1691(9)	5190(8)	9451(4)	46(2)
Cl(3')	3245(11)	4626(10)	9212(5)	61(2)
Cl(4')	-293(4)	3978(5)	9373(3)	65(1)
C(98)	6710(30)	11170(20)	5628(11)	280(13)
Cl(5)	5719(3)	11994(3)	5928(2)	77(1)
Cl(6)	7840(5)	11342(3)	5034(2)	103(1)
C(98')	6767(9)	10979(7)	5710(4)	35(2)
Cl(5')	5837(12)	11911(9)	5721(5)	132(3)
Cl(6')	8283(9)	11129(15)	5273(3)	258(7)

Tabelle 10.2.13.2 Bindungslängen [pm] für **34**

Pd-P(1)	224.42(5)	Pd-S	229.27(5)
Pd-Cl(1)	232.16(5)	Pd-Cl(2)	236.93(5)
S-P(2)	201.16(7)	P(1)-C(21)	181.77(19)
P(1)-C(11)	182.54(18)	P(1)-C(1)	184.77(19)
P(2)-C(41)	179.92(19)	P(2)-C(31)	180.4(2)
P(2)-C(8)	181.76(19)	P(2)-C(31')	181.8(2)
C(1)-C(2)	138.4(3)	C(1)-C(9)	145.3(2)
C(2)-C(3)	141.1(3)	C(3)-C(4)	135.9(3)
C(4)-C(10)	142.5(3)	C(5)-C(6)	136.3(3)
C(5)-C(10)	142.1(3)	C(6)-C(7)	140.4(3)
C(7)-C(8)	139.2(3)	C(8)-C(9)	144.0(2)
C(9)-C(10)	143.2(3)	C(11)-C(12)	139.4(3)
C(11)-C(16)	139.6(3)	C(12)-C(13)	139.7(3)
C(13)-C(14)	137.8(3)	C(14)-C(15)	138.7(3)
C(15)-C(16)	139.0(3)	C(21)-C(22)	139.6(3)
C(21)-C(26)	139.9(3)	C(22)-C(23)	139.2(3)
C(23)-C(24)	139.0(3)	C(24)-C(25)	138.6(3)
C(25)-C(26)	139.0(3)	C(31)-C(32)	139.00
C(31)-C(36)	139.00	C(32)-C(33)	139.00
C(33)-C(34)	139.00	C(34)-C(35)	139.00
C(35)-C(36)	139.00	C(31')-C(32')	139.00
C(31')-C(36')	139.00	C(32')-C(33')	139.00
C(33')-C(34')	139.00	C(34')-C(35')	139.00
C(35')-C(36')	139.00	C(41)-C(46)	139.4(3)
C(41)-C(42)	139.8(3)	C(42)-C(43)	139.3(3)
C(43)-C(44)	139.2(3)	C(44)-C(45)	138.5(3)
C(45)-C(46)	139.3(3)	C(99)-Cl(4)	171.2(6)
C(99)-Cl(3)	173.8(6)	C(99')-Cl(4')	173.0(8)
C(99')-Cl(3')	179.6(10)	C(98)-Cl(6)	159.3(13)
C(98)-Cl(5)	161.6(13)	C(98')-Cl(5')	156.3(9)

C(98')-Cl(6') 161.8(9)

Tabelle 10.2.13.3Bindungswinkel [°] für **34**

P(1)-Pd-S	92.111(18)	P(1)-Pd-Cl(1)	90.627(18)
S-Pd-Cl(1)	176.550(18)	P(1)-Pd-Cl(2)	179.024(17)
S-Pd-Cl(2)	87.579(18)	Cl(1)-Pd-Cl(2)	89.717(19)
P(2)-S-Pd	103.29(2)	C(21)-P(1)-C(11)	103.81(9)
C(21)-P(1)-C(1)	104.09(9)	C(11)-P(1)-C(1)	104.57(8)
C(21)-P(1)-Pd	113.30(6)	C(11)-P(1)-Pd	108.88(6)
C(1)-P(1)-Pd	120.64(6)	C(41)-P(2)-C(31)	108.86(13)
C(41)-P(2)-C(8)	110.38(9)	C(31)-P(2)-C(8)	103.91(13)
C(41)-P(2)-C(31')	105.08(12)	C(31)-P(2)-C(31')	4.21(18)
C(8)-P(2)-C(31')	107.30(14)	C(41)-P(2)-S	114.97(6)
C(31)-P(2)-S	104.44(11)	C(8)-P(2)-S	113.41(6)
C(31')-P(2)-S	104.91(10)	C(2)-C(1)-C(9)	118.53(17)
C(2)-C(1)-P(1)	115.79(14)	C(9)-C(1)-P(1)	124.78(14)
C(1)-C(2)-C(3)	122.81(19)	C(4)-C(3)-C(2)	119.12(19)
C(3)-C(4)-C(10)	120.54(19)	C(6)-C(5)-C(10)	121.03(18)
C(5)-C(6)-C(7)	118.88(18)	C(8)-C(7)-C(6)	121.90(18)
C(7)-C(8)-C(9)	120.09(17)	C(7)-C(8)-P(2)	112.80(14)
C(9)-C(8)-P(2)	125.37(14)	C(10)-C(9)-C(8)	115.97(16)
C(10)-C(9)-C(1)	116.76(16)	C(8)-C(9)-C(1)	127.26(16)
C(5)-C(10)-C(4)	118.62(18)	C(5)-C(10)-C(9)	120.78(17)
C(4)-C(10)-C(9)	120.60(18)	C(12)-C(11)-C(16)	119.52(17)
C(12)-C(11)-P(1)	121.31(15)	C(16)-C(11)-P(1)	119.04(14)
C(11)-C(12)-C(13)	119.7(2)	C(14)-C(13)-C(12)	120.3(2)
C(13)-C(14)-C(15)	120.25(19)	C(14)-C(15)-C(16)	119.9(2)
C(15)-C(16)-C(11)	120.22(19)	C(22)-C(21)-C(26)	119.60(17)
C(22)-C(21)-P(1)	121.88(14)	C(26)-C(21)-P(1)	118.27(14)
C(23)-C(22)-C(21)	120.27(19)		

C(24)-C(23)-C(22)	119.7(2)	C(25)-C(24)-C(23)	120.28(19)
C(24)-C(25)-C(26)	120.34(19)	C(25)-C(26)-C(21)	119.76(18)
C(32)-C(31)-C(36)	120.0	C(32)-C(31)-P(2)	121.5(2)
C(36)-C(31)-P(2)	118.4(2)	C(31)-C(32)-C(33)	120.0
C(34)-C(33)-C(32)	120.0	C(35)-C(34)-C(33)	120.0
C(34)-C(35)-C(36)	120.0	C(35)-C(36)-C(31)	120.0
C(32')-C(31')-C(36')	120.0	C(32')-C(31')-P(2)	121.21(17)
C(36')-C(31')-P(2)	118.79(17)	C(31')-C(32')-C(33')	120.0
C(34')-C(33')-C(32')	120.0	C(33')-C(34')-C(35')	120.0
C(36')-C(35')-C(34')	120.0	C(35')-C(36')-C(31')	120.0
C(46)-C(41)-C(42)	120.53(17)	C(46)-C(41)-P(2)	119.42(14)
C(42)-C(41)-P(2)	119.92(14)	C(43)-C(42)-C(41)	119.25(18)
C(44)-C(43)-C(42)	120.33(19)	C(45)-C(44)-C(43)	120.03(19)
C(44)-C(45)-C(46)	120.43(19)	C(45)-C(46)-C(41)	119.42(18)
Cl(4)-C(99)-Cl(3)	115.7(4)	Cl(4')-C(99')-Cl(3')	113.8(5)
Cl(6)-C(98)-Cl(5)	132.4(14)	Cl(5')-C(98')-Cl(6')	123.5(7)

10.2.14 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 37

Strukturkennzeichen	oktan
Summenformel	C ₁₈ H ₂₆ Cl ₂ O ₄ P ₂ Pd
Molmasse	545.63
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Orthorhombic
Raumgruppe	P2(1)2(1)2(1)
Zelldimensionen	a = 1066.46(10) pm $\alpha = 90^\circ$
	b = 1148.10(10) pm $\beta = 90^\circ$
	c = 1816.33(18) pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	2.2239(4) nm ³ , 4
Berechnete Dichte	1.630 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.239 mm ⁻¹
F(000)	1104
Kristallgröße	0.34 x 0.32 x 0.14 mm
Gemessener θ Bereich	2.10 bis 30.05°
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 10, -25 ≤ l ≤ 23
Anzahl der gemessenen Reflexe	11946
Unabhängige Reflexe	6335 [R _{Int.} = 0.0248]
Vollständigkeit bis $\theta = 30.00^\circ$	99.1 %
Absorptionskorrektur	Multiple scans (SADABS)
Max. und min. Transmission	0.9268 und 0.7868
Strukturverfeinerung	Kleinste Fehlerquadrate an F ² (Full-matrix)
Daten / Restraints / Parameter	6335 / 3 / 256
Übereinstimmungsgüte an F ²	0.964
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0303, wR2 = 0.0592
R-Werte (sämtliche Daten)	R1 = 0.0405, wR2 = 0.0619
Absolutstrukturparameter	-0.04(2)
Größtes Maximum und Minimum	706 und -447 e nm ⁻³

Tabelle 10.2.14.1 Atom Koordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **37**. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Pd	5788.7(2)	5025.5(2)	3739.5(1)	23.7(1)
P(1)	4246.3(7)	5713.7(6)	4434.6(4)	25.5(1)
P(2)	4624.9(7)	3448.4(6)	3676.9(4)	27.7(2)
Cl(1)	7100.8(7)	6619.4(6)	4033.5(4)	32.7(2)
Cl(2)	7187.6(7)	4375.7(7)	2818.5(4)	37.4(2)
O(1)	4255(2)	7093.5(16)	4475.0(11)	28.3(4)
O(2)	4237(2)	5377.3(17)	5277.1(11)	34.9(5)
O(3)	5128(2)	2355.2(17)	3236.6(13)	35.8(5)
C(1)	2659(3)	5379(2)	4136.4(16)	27.0(6)
C(2)	1775(3)	6162(3)	4406.8(18)	34.4(7)
C(3)	533(3)	6152(3)	4151.1(19)	38.8(8)
C(4)	181(3)	5396(3)	3620.1(19)	39.4(8)
C(5)	630(3)	3770(3)	2783.7(17)	37.1(7)
C(6)	1418(3)	2960(3)	2506(2)	40.1(8)
C(7)	2650(3)	2879(3)	2767.0(18)	32.9(7)
C(8)	3084(3)	3634(2)	3300.7(16)	29.0(6)
C(9)	2299(3)	4526(2)	3605.0(16)	28.0(6)
C(10)	1029(3)	4570(3)	3331.9(17)	31.7(7)
C(11)	4156(3)	7793(2)	3806.0(18)	37.6(7)
C(12)	4397(5)	9022(3)	4007(2)	76.9(15)
C(13)	5371(4)	5505(3)	5721.7(19)	51.1(10)
C(14)	5560(4)	4446(3)	6177(2)	58.8(10)
C(15)	6245(4)	1756(3)	3514(2)	47.7(9)
C(16)	6713(4)	981(4)	2928(2)	69.0(13)
O(4)	4424(3)	3027.9(18)	4505.6(12)	40.6(6)
C(17)	3427(4)	2145(4)	4669(2)	36.8(12)
C(18)	3863(5)	1521(4)	5353(2)	42.2(13)
C(17')	4140(20)	1801(13)	4664(11)	63(6)
C(18')	3103(17)	2043(17)	5219(11)	60(6)

Tabelle 10.2.14.2 Bindungslängen [pm] für **37**

Pd-P(2)	219.81(7)	Pd-P(1)	221.91(8)
Pd-Cl(2)	236.22(8)	Pd-Cl(1)	236.48(7)
P(1)-O(2)	157.8(2)	P(1)-O(1)	158.58(19)
P(1)-C(1)	181.9(3)	P(2)-O(3)	158.2(2)
P(2)-O(4)	159.5(2)	P(2)-C(8)	179.2(3)
O(1)-C(11)	146.0(4)	O(2)-C(13)	146.2(4)
O(3)-C(15)	146.5(4)	C(1)-C(2)	139.2(4)
C(1)-C(9)	142.8(4)	C(2)-C(3)	140.4(4)
C(3)-C(4)	135.1(4)	C(4)-C(10)	141.1(4)
C(5)-C(6)	135.1(4)	C(5)-C(10)	142.0(4)
C(6)-C(7)	140.0(5)	C(7)-C(8)	138.1(4)
C(8)-C(9)	143.3(4)	C(9)-C(10)	144.4(4)
C(11)-C(12)	148.0(4)	C(13)-C(14)	148.5(5)
C(15)-C(16)	147.4(5)	O(4)-C(17')	147.0(14)
O(4)-C(17)	149.9(4)	C(17)-C(18)	150.8(6)
C(17')-C(18')	151.9(16)		

Tabelle 10.2.14.3 Bindungswinkel [°] für **37**

P(2)-Pd-P(1)	84.50(3)	P(2)-Pd-Cl(2)	93.43(3)
P(1)-Pd-Cl(2)	169.58(3)	P(2)-Pd-Cl(1)	169.49(3)
P(1)-Pd-Cl(1)	91.98(3)	Cl(2)-Pd-Cl(1)	91.75(3)
O(2)-P(1)-O(1)	101.52(11)	O(2)-P(1)-C(1)	103.35(13)
O(1)-P(1)-C(1)	103.33(12)	O(2)-P(1)-Pd	118.00(9)
O(1)-P(1)-Pd	112.18(9)	C(1)-P(1)-Pd	116.45(10)
O(3)-P(2)-O(4)	106.41(13)	O(3)-P(2)-C(8)	102.27(13)
O(4)-P(2)-C(8)	105.82(14)	O(3)-P(2)-Pd	119.22(9)
O(4)-P(2)-Pd	106.05(9)	C(8)-P(2)-Pd	116.06(10)
C(11)-O(1)-P(1)	120.67(17)	C(13)-O(2)-P(1)	120.4(2)

C(15)-O(3)-P(2)	118.3(2)	C(2)-C(1)-C(9)	120.0(3)
C(2)-C(1)-P(1)	112.9(2)	C(9)-C(1)-P(1)	126.6(2)
C(1)-C(2)-C(3)	121.2(3)	C(4)-C(3)-C(2)	120.2(3)
C(3)-C(4)-C(10)	121.3(3)	C(6)-C(5)-C(10)	121.4(3)
C(5)-C(6)-C(7)	120.2(3)	C(8)-C(7)-C(6)	120.7(3)
C(7)-C(8)-C(9)	121.6(3)	C(7)-C(8)-P(2)	120.0(2)
C(9)-C(8)-P(2)	118.3(2)	C(1)-C(9)-C(8)	126.4(3)
C(1)-C(9)-C(10)	117.4(3)	C(8)-C(9)-C(10)	116.2(3)
C(4)-C(10)-C(5)	120.2(3)	C(4)-C(10)-C(9)	119.8(3)
C(5)-C(10)-C(9)	119.9(3)	O(1)-C(11)-C(12)	107.9(3)
O(2)-C(13)-C(14)	109.8(3)	O(3)-C(15)-C(16)	108.1(3)
C(17')-O(4)-C(17)	33.4(8)	C(17')-O(4)-P(2)	120.2(8)
C(17)-O(4)-P(2)	119.1(2)	O(4)-C(17)-C(18)	105.4(3)
O(4)-C(17')-C(18')	96.1(12)		

Tabelle 10.2.14.4 Wasserstoffbrückenbindungen für **37** [pm] und [°].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
C(2)-H(2)...Cl(1)#1	95	290	382.6(3)	165.9
C(4)-H(4)...Cl(1)#2	95	297	365.1(3)	130.0
C(4)-H(4)...Cl(2)#2	95	283	369.9(3)	152.7
C(5)-H(5)...Cl(2)#2	95	288	373.7(3)	150.8
C(3)-H(3)...O(1)#1	95	266	348.4(4)	146.0

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome:

#1 $x-1/2, -y+3/2, -z+1$ #2 $x-1, y, z$

10.2.15 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 41

Strukturkennzeichen	okerarm
Summenformel	C39 H30 Cl2 F16 N P3 Pd
Molmasse	1086.85
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	71.073 pm
Kristallsystem	Monoclinic
Raumgruppe	P2(1)
Zelldimensionen	a = 901.03(12) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 1404.6(2) pm $\beta = 90.217(6)^\circ$ c = 1607.4(2) pm $\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen, Z	2.0343(5) nm ³ , 2
Berechnete Dichte	1.774 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.812 mm ⁻¹
F(000)	1080
Kristallgröße	0.23 x 0.17 x 0.01 mm
Gemessener θ Bereich	1.27 bis 25.00°
Indexgrenzen	-10 $\leq h \leq$ 10, -16 $\leq k \leq$ 16, -19 $\leq l \leq$ 19
Anzahl der gemessenen Reflexe	20801
Unabhängige Reflexe	7144 [$R_{\text{Int.}} = 0.0637$]
Vollständigkeit bis $\theta = 25.00^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.9281 und 0.7248
Strukturverfeinerung	Full-matrix Least-Squares an F^2
Daten / Restraints / Parameter	7144 / 418 / 564
Goodness-of-Fit an F^2	1.072
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0540$, $wR2 = 0.1254$
R-Werte (sämtliche Daten)	$R1 = 0.0657$, $wR2 = 0.1295$
Absolutstrukturparameter	0.09(3)
Größtes Maximum und Minimum	832 and -974 e nm ⁻³

Tabelle 10.2.15.1 Atom Koordinaten [$\times 10^4$] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [$\text{pm}^2 \times 10^{-1}$] für **41**. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} tensors.

	x	y	z	U(eq)
Pd	7617(1)	2497(1)	7041(1)	15(1)
P(1)	9862(2)	2678(1)	6322(1)	19(1)
P(2)	8163(2)	3823(1)	7755(1)	19(1)
N	6824(7)	1197(5)	6502(4)	19(1)
C(1)	11008(8)	3742(6)	6474(5)	21(2)
C(2)	12049(9)	3911(6)	5849(5)	30(2)
C(3)	13173(10)	4594(6)	5939(5)	32(2)
C(4)	13318(9)	5066(5)	6686(5)	26(2)
C(5)	12611(9)	5320(6)	8128(5)	25(2)
C(6)	11728(9)	5141(6)	8792(6)	29(2)
C(7)	10434(9)	4615(5)	8673(5)	26(2)
C(8)	10084(8)	4189(5)	7920(5)	18(2)
C(9)	11095(8)	4228(5)	7248(5)	16(1)
C(10)	12342(8)	4889(5)	7349(5)	22(2)
C(11)	5635(8)	2323(5)	7620(5)	21(2)
C(12)	5108(8)	1398(5)	7628(4)	18(2)
C(13)	3197(9)	182(5)	8064(5)	21(2)
C(14)	1962(9)	-40(6)	8474(5)	23(2)
C(15)	1183(10)	677(6)	8923(5)	31(2)
C(16)	1677(9)	1565(6)	8937(5)	27(2)
C(17)	3440(8)	2792(5)	8432(5)	21(2)
C(18)	4686(8)	3047(5)	7981(5)	19(2)
C(19)	3811(8)	1126(5)	8048(5)	20(2)
C(20)	2959(8)	1842(5)	8499(5)	20(2)
C(21)	6076(8)	684(5)	7188(5)	19(2)
C(22)	7189(9)	235(6)	7790(5)	29(2)
C(23)	7898(9)	558(6)	6089(5)	28(2)
C(24)	5706(9)	1463(6)	5841(5)	27(2)
C(25)	11256(9)	1776(6)	6510(5)	26(2)

C(26)	7439(9)	4857(5)	7207(5)	22(2)
C(31)	7407(8)	3786(5)	8802(5)	21(2)
C(32)	7502(8)	2996(5)	9270(5)	19(2)
C(33)	6802(10)	2853(6)	9995(5)	27(2)
C(34)	5902(9)	3558(6)	10344(5)	27(2)
C(35)	5793(9)	4401(5)	9904(5)	24(2)
C(36)	6535(9)	4532(5)	9162(5)	24(2)
C(41)	9475(8)	2709(5)	5196(4)	21(2)
C(42)	9912(9)	2013(6)	4628(5)	24(2)
C(43)	9549(9)	2097(6)	3796(5)	24(2)
C(44)	8837(10)	2863(6)	3492(5)	31(2)
C(45)	8383(10)	3576(6)	4037(5)	32(2)
C(46)	8737(9)	3477(5)	4872(5)	24(2)
F(1)	8345(5)	2264(3)	8986(3)	29(1)
F(2)	6919(6)	2025(3)	10426(3)	37(1)
F(3)	5212(6)	3438(4)	11057(3)	38(1)
F(4)	4933(6)	5114(3)	10207(3)	36(1)
F(5)	6319(5)	5369(3)	8776(3)	31(1)
F(6)	10637(5)	1216(3)	4855(3)	32(1)
F(7)	9971(6)	1395(4)	3255(3)	38(1)
F(8)	8481(6)	2958(4)	2689(3)	45(1)
F(9)	7677(6)	4355(4)	3777(3)	39(1)
F(10)	8278(5)	4164(3)	5392(3)	31(1)
P(3)	5898(2)	7697(1)	6384(2)	32(1)
F(11)	5212(7)	8332(4)	7093(4)	49(2)
F(12)	5588(7)	8534(5)	5734(4)	67(2)
F(13)	4324(5)	7244(3)	6180(3)	40(1)
F(14)	6211(8)	6881(4)	7030(5)	77(2)
F(15)	7502(6)	8145(4)	6561(5)	66(2)
F(16)	6573(7)	7070(5)	5673(5)	81(2)
C(99)	7967(12)	7700(8)	8814(8)	62(3)
Cl(1)	8306(3)	8652(2)	9471(2)	47(1)
Cl(2)	9412(3)	6891(2)	8763(2)	53(1)

Tabelle 10.2.15.2 Bindungslängen [pm] für **41**

Pd-C(11)	203.1(8)	Pd-N	214.2(6)
Pd-P(2)	224.1(2)	Pd-P(1)	234.8(2)
P(1)-C(25)	180.9(8)	P(1)-C(1)	183.2(8)
P(1)-C(41)	184.2(7)	P(2)-C(31)	181.9(8)
P(2)-C(26)	181.9(8)	P(2)-C(8)	182.4(8)
N-C(23)	147.9(10)	N-C(21)	148.2(9)
N-C(24)	150.9(10)	C(1)-C(2)	139.6(11)
C(1)-C(9)	142.1(11)	C(2)-C(3)	140.3(12)
C(3)-C(4)	137.6(12)	C(4)-C(10)	140.6(11)
C(5)-C(6)	135.8(12)	C(5)-C(10)	141.2(11)
C(6)-C(7)	139.3(11)	C(7)-C(8)	138.6(11)
C(8)-C(9)	141.7(11)	C(9)-C(10)	146.6(10)
C(11)-C(12)	138.3(10)	C(11)-C(18)	145.1(10)
C(12)-C(19)	140.5(11)	C(12)-C(21)	150.7(10)
C(13)-C(14)	133.2(11)	C(13)-C(19)	143.7(11)
C(14)-C(15)	142.5(12)	C(15)-C(16)	132.5(11)
C(16)-C(20)	140.9(11)	C(17)-C(18)	138.6(11)
C(17)-C(20)	140.7(11)	C(19)-C(20)	146.0(11)
C(21)-C(22)	152.7(11)	C(31)-C(32)	134.3(11)
C(31)-C(36)	143.3(10)	C(32)-C(33)	134.2(11)
C(32)-F(1)	135.9(8)	C(33)-F(2)	135.7(9)
C(33)-C(34)	139.8(11)	C(34)-F(3)	131.7(9)
C(34)-C(35)	138.3(11)	C(35)-F(4)	135.8(9)
C(35)-C(36)	138.1(11)	C(36)-F(5)	134.4(9)
C(41)-C(46)	136.9(11)	C(41)-C(42)	139.5(10)
C(42)-F(6)	134.6(9)	C(42)-C(43)	138.1(11)
C(43)-C(44)	134.4(12)	C(43)-F(7)	136.9(9)
C(44)-F(8)	133.6(10)	C(44)-C(45)	139.2(12)
C(45)-F(9)	133.1(10)	C(45)-C(46)	138.5(12)
C(46)-F(10)	134.4(8)	P(3)-F(16)	156.7(6)

P(3)-F(14)	157.2(7)	P(3)-F(11)	157.5(5)
P(3)-F(13)	158.7(5)	P(3)-F(12)	159.6(6)
P(3)-F(15)	160.1(6)	C(99)-Cl(2)	173.0(10)
C(99)-Cl(1)	173.1(10)		

Tabelle 10.2.15.3 Bindungswinkel [°] für **41**

C(11)-Pd-N	77.9(3)	C(11)-Pd-P(2)	93.3(2)
N-Pd-P(2)	170.92(17)	C(11)-Pd-P(1)	177.7(2)
N-Pd-P(1)	100.34(17)	P(2)-Pd-P(1)	88.53(7)
C(25)-P(1)-C(1)	99.1(4)	C(25)-P(1)-C(41)	108.1(4)
C(1)-P(1)-C(41)	102.5(3)	C(25)-P(1)-Pd	116.1(3)
C(1)-P(1)-Pd	120.6(3)	C(41)-P(1)-Pd	109.0(2)
C(31)-P(2)-C(26)	109.6(3)	C(31)-P(2)-C(8)	103.4(3)
C(26)-P(2)-C(8)	100.6(4)	C(31)-P(2)-Pd	111.6(3)
C(26)-P(2)-Pd	109.8(3)	C(8)-P(2)-Pd	121.0(2)
C(23)-N-C(21)	109.8(6)	C(23)-N-C(24)	105.7(6)
C(21)-N-C(24)	109.9(6)	C(23)-N-Pd	118.8(5)
C(21)-N-Pd	105.4(4)	C(24)-N-Pd	107.1(4)
C(2)-C(1)-C(9)	120.9(7)	C(2)-C(1)-P(1)	114.9(6)
C(9)-C(1)-P(1)	122.5(6)	C(1)-C(2)-C(3)	121.9(8)
C(4)-C(3)-C(2)	119.0(8)	C(3)-C(4)-C(10)	121.2(7)
C(6)-C(5)-C(10)	121.3(7)	C(5)-C(6)-C(7)	118.9(8)
C(8)-C(7)-C(6)	122.4(8)	C(7)-C(8)-C(9)	120.3(7)
C(7)-C(8)-P(2)	117.4(6)	C(9)-C(8)-P(2)	120.8(5)
C(8)-C(9)-C(1)	128.0(7)	C(8)-C(9)-C(10)	115.8(7)
C(1)-C(9)-C(10)	116.2(7)	C(4)-C(10)-C(5)	119.4(7)
C(4)-C(10)-C(9)	120.6(7)	C(5)-C(10)-C(9)	120.0(7)
C(12)-C(11)-C(18)	116.9(7)	C(12)-C(11)-Pd	114.8(5)
C(18)-C(11)-Pd	128.2(5)	C(11)-C(12)-C(19)	123.1(7)

C(11)-C(12)-C(21)	115.0(7)	C(19)-C(12)-C(21)	121.9(6)
C(14)-C(13)-C(19)	123.1(7)	C(13)-C(14)-C(15)	120.0(7)
C(16)-C(15)-C(14)	120.5(8)	C(15)-C(16)-C(20)	121.8(8)
C(18)-C(17)-C(20)	122.4(7)	C(17)-C(18)-C(11)	120.5(7)
C(12)-C(19)-C(13)	125.5(7)	C(12)-C(19)-C(20)	119.4(7)
C(13)-C(19)-C(20)	115.1(7)	C(17)-C(20)-C(16)	123.6(7)
C(17)-C(20)-C(19)	116.9(7)	C(16)-C(20)-C(19)	119.4(7)
N-C(21)-C(12)	106.9(6)	N-C(21)-C(22)	111.9(6)
C(12)-C(21)-C(22)	110.9(6)	C(32)-C(31)-C(36)	114.3(7)
C(32)-C(31)-P(2)	121.2(6)	C(36)-C(31)-P(2)	124.1(6)
C(33)-C(32)-C(31)	125.6(7)	C(33)-C(32)-F(1)	116.3(7)
C(31)-C(32)-F(1)	118.1(7)	C(32)-C(33)-F(2)	122.4(7)
C(32)-C(33)-C(34)	121.1(7)	F(2)-C(33)-C(34)	116.5(7)
F(3)-C(34)-C(35)	121.4(8)	F(3)-C(34)-C(33)	122.3(7)
C(35)-C(34)-C(33)	116.2(7)	F(4)-C(35)-C(36)	119.4(7)
F(4)-C(35)-C(34)	119.2(7)	C(36)-C(35)-C(34)	121.4(7)
F(5)-C(36)-C(35)	116.5(7)	F(5)-C(36)-C(31)	122.1(7)
C(35)-C(36)-C(31)	121.3(7)	C(46)-C(41)-C(42)	116.1(7)
C(46)-C(41)-P(1)	118.9(5)	C(42)-C(41)-P(1)	125.0(6)
F(6)-C(42)-C(43)	116.5(7)	F(6)-C(42)-C(41)	122.9(7)
C(43)-C(42)-C(41)	120.5(7)	C(44)-C(43)-F(7)	118.6(7)
C(44)-C(43)-C(42)	122.1(8)	F(7)-C(43)-C(42)	119.3(7)
F(8)-C(44)-C(43)	122.9(8)	F(8)-C(44)-C(45)	117.8(8)
C(43)-C(44)-C(45)	119.2(8)	F(9)-C(45)-C(46)	119.6(8)
F(9)-C(45)-C(44)	122.4(8)	C(46)-C(45)-C(44)	118.0(8)
F(10)-C(46)-C(41)	118.6(7)	F(10)-C(46)-C(45)	117.5(7)
C(41)-C(46)-C(45)	123.9(7)	F(16)-P(3)-F(14)	90.2(4)
F(16)-P(3)-F(11)	179.5(4)	F(14)-P(3)-F(11)	90.3(4)
F(16)-P(3)-F(13)	88.5(3)	F(14)-P(3)-F(13)	90.1(3)
F(11)-P(3)-F(13)	91.3(3)	F(16)-P(3)-F(12)	90.3(4)
F(14)-P(3)-F(12)	179.4(4)	F(11)-P(3)-F(12)	89.3(4)
F(13)-P(3)-F(12)	90.3(3)	F(16)-P(3)-F(15)	89.9(3)

F(14)-P(3)-F(15)	90.6(4)	F(11)-P(3)-F(15)	90.3(3)
F(13)-P(3)-F(15)	178.2(4)	F(12)-P(3)-F(15)	89.0(4)
Cl(2)-C(99)-Cl(1)	113.9(6)		

Danksagung

Allen voran und in besonderer Weise gilt mein ganz persönlicher Dank meinem Mentor, Herrn Professor Dr. R. Schmutzler. Neben der Schaffung optimaler Arbeitsbedingungen, u.a. durch die großzügige Bereitstellung der benötigten chemischen und technischen Arbeitsmittel, einer sehr umfangreichen Literatur sowie durch die Ermöglichung eines regen Kontakts zu wissenschaftlichen Gästen aus dem In- und Ausland, waren es nicht zuletzt, während und insbesondere auch zu Ende der Promotion, seine persönlichen Bemühungen auch außerhalb des Labors, die einen maßgeblichen Anteil bei der Anfertigung der Arbeit hatten. Nicht zu vergessen sind auch die zahlreichen interessanten Gespräche mit ihm über fachliche und alltägliche Themen.

Herrn Priv. Doz. Dr. C. Thöne danke ich herzlichst für die freundliche und unkomplizierte Übernahme des Koreferats.

Bei Herrn Professor Dr. W.-W. du Mont bedanke ich mich für die angenehme Atmosphäre im Prüfungsbeisitz und für gelegentliche wissenschaftliche Anregungen und Informationen.

Für sein Interesse am Forschungsgebiet der 1,8-Bisphosphinonaphthalin-Chemie sowie für den allgemeinen Informationsaustausch bedanke ich mich bei Herrn Dr. R. Bartsch.

Bei Herrn Dr. habil. J. Omelanczuk möchte ich mich für die freundschaftliche und gute Zusammenarbeit im Labor und die angenehme Gastfreundschaft bei der internationalen Tagung zur Heteratomchemie 2001 in Lodz (Polen) bedanken.

Herrn Dr. S. B. Wild (Australian National University, Canberra) danke ich für die Bereitstellung des wichtigen Pd-Komplexes **39** zur Racematspaltung.

Professor Dr. M. I. Bruce (University of Adelaide) und Professor Dr. Yu. G. Gololobov (Russian Academy of Sciences, Moskau) danke ich für die Möglichkeit eines Beitrages zu ihren wissenschaftlichen Arbeiten und Publikationen.

Mein spezieller Dank richtet sich an Herrn Dr. A. Karaçar für die schöne gemeinsame Zeit am Institut und darüber hinaus. Ich danke ihm für die Zurverfügungstellung seiner fachlichen Kompetenz, für die Unterstützung bei der Einführung in das Thema dieser Arbeit und für seine fortwährende Hilfsbereitschaft. Vor allem danke ich ihm für eine gute Freundschaft, die sich in dieser Zeit daraus entwickelt hat.

Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen danke ich Herrn Professor Dr. P. G. Jones, Dr. H. Thönnessen, und Dr. M. Freytag, sowie Herrn A. Weinkauf für seine Hilfsbereitschaft.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich Herrn Professor Dr. L. Ernst, Frau I. Rübesamen und Frau P. Holba-Schulz.

Frau M. Monien und Frau G. Kraft möchte ich für die Durchführung der Elementaranalysen danken, Frau D. Döring, Herrn Dr. H.-M. Schiebel und Herrn Dr. U. Papke danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Ein besonderer Dank gilt hier auch in Gedenken an Herrn Dr. T. Kaukorat für seine stets geschätzte Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Herrn Priv. Doz. Dr. C. Thöne danke ich für die vielen unterhaltsamen und informativen Gespräche, insbesondere auch über alltägliche, persönlich interessierende Themen.

Für die großzügige Bereitstellung von Chemikalien danke ich den Firmen BASF AG, Bayer AG, Degussa AG und Hoechst AG.

Ein großer Dank richtet sich auch an alle nunmehr ehemaligen Mitarbeiter des Arbeitskreises von Herrn Professor Dr. R. Schmutzler sowie zahlreiche Mitarbeitern

diverser Arbeitskreise und der zentralen Einrichtungen des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie; im besonderen Herrn Dr. P. Sakhaii, Herrn Dr. V. Plack und Frau Dr. G. Dobрева für viele anregende Unterhaltungen, den Spaß, auch fernab des Labors und die sehr kollegiale Einstellung.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meiner Mutter und meinem Vater, die durch jede Form von Unterstützung ihren Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Sakir Okucu
Geburtsdatum:	05. November 1970
Geburtsort:	Ankara / Türkei
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch

Schulischer Werdegang

1977 – 1983	Grundschule und Orientierungsstufe
1983 – 1990	Gymnasium in Hildesheim
Mai 1990	Abitur

Studium

1990 – 1991	Universität Bielefeld, Chemie (Diplom)
1991 – 1998	Technische Universität Braunschweig Fachrichtung Chemie (Diplom)
Juli 1994	Vordiplom
Oktober 1998	Hauptdiplom

Promotions- und Berufstätigkeit

Seit Jan. 1999	Anfertigung der Dissertation bei Prof. Dr. Schmutzler
Jan. 1999 – März 2003	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig
Seit Dez. 2004	Anwendungstechniker bei Staub & Co Chemiehandelsgesellschaft mbH in Nürnberg

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Publikationen

1. Reactions of 1,8-bis(diphenylphosphino)naphthalene with ruthenium cluster carbonyls: C-H and C-P bond cleavage reactions.

M. I. Bruce, P. A. Humphrey, S. Okucu, R. Schmutzler, B. W. Skelton, A. H. White,

Inorg. Chim. Acta, **2004**, 357, 1805.

2. C→N Migrations of the ethoxycarbonyl group; Reactions of *ortho*-substituted aryl isocyanates with the 1,3-zwitterion derived from triisopropylphosphine and ethyl 2-cyanoacrylate.

Yu. G. Gololobov, P. V. Petrovskii, E. M. Ivanova, O. A. Linchenko, R. Schmutzler, L. Ernst, P. G. Jones, A. Karacar, M. Freytag, S. Okucu,

Russian Chemical Bulletin, Int. Ed., **2003**, 52, 427.

3. Synthesis of P-unsymmetrically substituted Derivatives of NAPHOS

S. Okucu, A. Karaçar, M. Freytag, P.G. Jones, R. Schmutzler,

Z. Anorg. Allg. Chem., **2002**, 628, 1339.

4. Synthesis, properties and atropisomerism of arylcarbamates with a phosphonium group.

Yu. G. Gololobov, P. V. Petrovskii, O. V. Dovgan, I. Y. Krasnova, R. Schmutzler, L. Ernst, P. G. Jones, A. Karacar, M. Freytag, S. Okucu,

Phosphorus, Sulfur and Silicon, **2001**, 177, 1677.

5. Beiträge zur Chemie von Vinylphosphonsäurederivaten.

S. Okucu, R. Fischer, H. Thönnessen, M. Fild, P. G. Jones, R. Schmutzler,
Phosphorus, Sulfur and Silicon, **2001**, 174, 49.

Tagungsbeiträge

Vortrag:

**Aktuelle Arbeiten aus der Organophosphor-Chemie:
NMR-Spektroskopische und strukturelle Untersuchungen einiger Organo-
phosphor-Verbindungen**

A. Karaçar, P. Sakhaei, V. Plack, S. Okucu, R. Schmutzler,

5. Workshop über „NMR-Spektroskopie an Phosphorverbindungen“,
Bad Neuenahr-Ahrweiler, 1999.

Poster:

Contributions to the Chemistry of Vinylphosphonic Acid Derivatives

S. Okucu, R. Fischer, H. Thönnessen, M. Fild, P. G. Jones, R. Schmutzler,

The Sixth International Conference on Heteroatom Chemistry“, Lodz, Poland,
2001

und

Jungchemiker Tagung Nord, Hamburg-Rissen, 2002
